

NYKYAIKAINEN METALLIANALYTIikka

Annaleena Stenman

Pro gradu -tutkielma

15.5.2017

Helsingin yliopisto
Kemian laitos
Analyttisen kemian laboratorio



Tiedekunta/Osasto Fakultet/Sektion – Faculty Matemaattis-luonnontieteellinen		Laitos/Institution – Department Kemian laitos	
Tekijä/Författare – Author Annaleena Stenman			
Työn nimi / Arbetets titel – Title Nykyaikainen metallianalytiikka			
Oppiaine /Läroämne – Subject Analyttinen kemia			
Työn laji/Arbetets art – Level Pro gradu		Aika/Datum – Month and year 05/2017	Sivumäärä/ Sidoantal – Number of pages 124 + 38
<p>Tiivistelmä/Referat – Abstract</p> <p>Teollistumisen seurauksena luonnossa esiintyy metallipitoisuuksia, joilla on haitallisia vaikutuksia ihmisiin, eläimiin ja ympäristöön. Tästä syystä monelle metallille on annettu EU:n lainsäädännössä sallitut maksimipitoisuudet erilaisissa matriiseissa. Jotta voidaan luotettavasti todeta, että normeja noudatetaan, tarvitaan yhä herkempää ja selektiivisempää metallianalytiikkaa. Kokonaismetallipitoisuuden lisäksi metallin biologisen aktiivisuuden ja myrkyllisyyden arvioimiseksi on tunnettava sen hapetusaste tai esiintymismuoto.</p> <p>Pro gradu -työn kirjallisessa osiossa käsitellään vuosina 2007–2017 metallinmäärittämisessä eniten käytettyjä analyysi- ja esikäsittelytekniikoita. Kokonaismetallipitoisuuksien määrittämiseen käytetyistä tekniikoista vertaillaan atomiabsorptiospektrometriä ja induktiivisesti kytkettyyn plasmaan pohjautuvia analyysitekniikoita. Metallien spesiaatioanalyysiin sovelletuista tekniikoista esitellään nestekromatografisia ja kapillaarielektroforeesitekniikoita, joissa detektointi on tehty massaspektrometrilla. Lisäksi esitellään näytteenkäsittelymenetelmiä – erityisesti kiinteäfaasiuuttoa – sekä tekijöitä, jotka vaikuttavat uuttotehokkuuteen ja menetelmän selektiivisyyteen. Kirjallisen osion loppuosa koostuu kiinteäfaasiuuttoon käytettyjen uusimpien sorbenttimateriaalien synteesistä, karakterisoinnista ja sovelluskohteista. Myös spesiaatioanalyysistä esitellään muutama tutkimus. Kirjallisen osion päätteeksi arvioidaan kiinteäfaasiuuton tulevaisuuden näkymiä.</p> <p>Pro gradu -työn kokeellisessa osiossa määritettiin metalleja Loviisan ydinvoimalan boorihappopitoisista prosessivesistä induktiivisesti kytketyllä plasma-massaspektrometrilla (ICP-MS). Metallien määrittämisellä on suora yhteys Loviisan ydinvoimalan turvalliseen toimintaan. Prosessivesien suuri boorihappopitoisuus on este niiden suoralle analyysille ICP-MS:lla. Kokeellisessa osiossa boorihappopitoisuutta pienennettiin kahdella esikäsittelymenetelmällä: esteröintireaktiolla tai näytteenäytön yhteydessä tapahtuvalla aerosolilaimennoksella. Aerosolilaimennos soveltui prosessivesien analyysiin esteröintireaktiota paremmin. Näin ollen kolme aerosolilaimennosta käyttävää menetelmää optimoitiin eri boorihappo- ja metallipitoisuuksille, joista kahden validointi esitetään kokeellisen osion päätteeksi.</p>			
Avainsanat – Nyckelord – Keywords boorihappo, metallianalytiikka, kiinteäfaasiuutto, spektrometria, spesiaatioanalyysi, suurten matriisimäärien syöttö			
Säilytyspaikka – Förvaringställe – Where deposited E-thesis			
Muita tietoja – Övriga uppgifter – Additional information			



Tiedekunta/Osasto Fakultet/Sektion – Faculty Faculty of Science		Laitos/Institution– Department Department of Chemistry	
Tekijä/Författare – Author Annaleena Stenman			
Työn nimi / Arbetets titel – Title Contemporary metal analysis			
Oppiaine /Läroämne – Subject Analytical Chemistry			
Työn laji/Arbetets art – Level Master's Thesis		Aika/Datum – Month and year May 2017	
		Sivumäärä/ Sidoantal – Number of pages 124 + 38	
Tiivistelmä/Referat – Abstract <p>As a consequence of industrialization, metal concentrations in nature are big enough to have harmful effects on humans, animals and the environment. On that grounds, EU legislates maximum metal concentrations in several matrices. More sensitive and more selective analytical techniques are required in making sure these norms are being followed. To assess the biological activity and toxicity, along with the total metal concentration, the knowledge on the oxidation state of the metal and speciation is to be signified.</p> <p>In the literature part of the thesis the most used sample pretreatment and analysis techniques in metal determination in the years 2007–2017 are covered. Atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma based techniques are compared in determination of total metal concentration. Liquid chromatography and capillary electrophoresis coupled with mass spectrometry detection are presented as techniques used in speciation analysis. Also, sample pretreatment techniques are presented – especially solid-phase extraction – as well as parameters influencing extraction efficiency and selectivity. New sorbent materials, their synthesis and characterization, and applications are discussed in the last section of the literature part. A few studies regarding metal speciation analysis are also presented. Some future aspects of solid-phase extraction are evaluated in the end of literature part.</p> <p>In the experimental part of the thesis, metals were determined with inductively coupled mass spectrometer (ICP-MS) from boric acid containing waters in Loviisa Nuclear Power Plant. Determination of metals relates directly to the safe operation of the plant. However, the large concentration of boric acid in the process water samples prevents their analysis with ICP-MS. In the experimental part, boric acid concentration was diluted with two sample pretreatment methods: esterification or on-line aerosol dilution. Aerosol dilution was a better approach in process water analysis than esterification. Thus, three analytical methods using aerosol dilution in different boric acid and metal concentrations were optimized. Validation of two of these methods are presented in the end of the experimental part.</p>			
Avainsanat – Nyckelord – Keywords high matrix introduction, boric acid, metal analysis, solid-phase extraction, spectrometry, speciation analysis			
Säilytyspaikka – Förvaringställe – Where deposited E-thesis			
Muita tietoja – Övriga uppgifter – Additional information			

Kiitän Helsingin yliopistoa ja erityisesti professori Marja-Liisa Riekkolaa Pro gradun kirjallisen osion aiheesta ja mahdollisuudesta toteuttaa työn kokeellinen osuus Loviisassa. Kiitän dosentti Heli Siréniä kirjallisen osion erinomaisesta ohjauksesta.

Tämän työn kokeellisen osion suorituspaikkana toimi Fortum Oyj:n ydinvoimalaitos Loviisassa. Loviisan voimalaitoksella kemian parametreja valvoo käyttökemiaryhmä, joka koostuu kolmesta jaoksesta. Kokeellisen osion mittaukset on toteutettu kemian laboratorion jaoksessa jaospäällikkö Sari Järvimäen ohjauksessa 12.2.2016–14.10.2016 välisenä aikana.

Haluan kiittää koko käyttökemiaryhmää tuesta ja neuvoista vuoden varrella. Kiitän Sari Järvimäkeä ja Satu Rautiota, joita ilman menetelmien kehitys ja validointi ei olisi ollut yhtä sujuvaa. Lisäksi teidän kommenttinne kirjallisen osion kirjoitusvaiheessa olivat todella arvokkaita. Kiitän Sorella Buddasta hänen esittämistään ideoista ja toiveista menetelmien suhteen. Miia Lampénia haluan kiittää hänen avustaan haihdutusmenetelmän kanssa. Erityiskiitos kuuluu kuitenkin laboranteille, jotka osallistuivat innolla mittauksiin, hakivat minulle näytteitä, kuuntelivat ongelmiani, esittivät omia näkemyksiään ja ennen kaikkea antoivat minulle aikaa toteuttaa kokeitani. Ilman teitä – Anne, Kirsi, Sari, Virpi, Hanne, Janina, Emma, Heta, Eveliina ja Hanna – olisi moni asia jäänyt tekemättä.

Välitän kiitokseni Agilentille avusta ICP-MS-menetelmien käyttöönotossa. Sebastién Sannac ja Glenn Woods antoivat korvaamattomia neuvoja ICP-MS-menetelmien optimointiin. Lisäksi kiitän Jukka Räihää lukuisista käytännön neuvoista laitteiston päivittäistä käyttöä ajatellen.

Lopuksi kiitän lämpimästi perhettäni ja ystäviäni, jotka ovat tukeneet minua tutkimusmatkallani Loviisassa ja työn kirjoittamisen aikana. Ilman teidän kannustusta työ ei olisi ehkä koskaan valmistunut.

SISÄLLYSLUETTELO.....	1
LYHENNELUETTELO.....	4
1. JOHDANTO.....	6
I. KIRJALLINEN OSIO: TRENDIT METALLIEN KIIENTEÄFAASI- UUTOSSA JA ANALYTIIKASSA.....	9
2. ANALYYTTISET JA ESIKÄSITTELYMENETELMÄT METALLI- ANALYTIIKASSA.....	9
2.1 Tutkittavat yhdisteet.....	9
2.2 Analyttiset menetelmät metallianalytiikassa.....	11
2.2.1 Kokonaismetallipitoisuuksien määrittäminen.....	11
2.2.1.1 Liekkiatomiabsorptiospektrometria.....	12
2.2.1.2 Grafiittiuuniabsorptiospektrometria.....	14
2.2.1.3 Induktiivisesti kytketty optinen plasmaemissiospektrometria.....	14
2.2.1.4 Induktiivisesti kytketty plasma-massaspektrometria.....	15
2.2.2 Metallien spesiaatioanalyysi.....	16
2.2.2.1 Sähkösumutusionisaatio-massaspektrometria.....	17
2.2.2.2 Kromatografiset tekniikat.....	17
2.2.2.3 Kapillaarielektroforeesi.....	19
2.3 Esikäsittelymenetelmät metallianalytiikassa.....	20
2.3.1 Neste-nesteeuutto.....	21
2.3.2 Samepisteuutto.....	23
2.3.3 Saostaminen.....	24
2.3.4 Kiinteäfaasiuutto.....	25
3. KIIENTEÄFAASIUUTTO.....	28
3.1 Adsorptiomekanismit.....	29
3.2 Uuttotehokkuuteen ja selektiivisyyteen vaikuttavat tekijät.....	31
3.2.1 Sorbentti.....	31
3.2.2 pH.....	34
3.2.3 Näytetilavuus.....	35
3.2.4 Eluentti.....	35
3.2.5 Näytteen ja eluentin virtausnopeudet.....	36
3.2.6 Matriisin yhdisteet.....	37
3.2.7 Fysikaliset modifikaatiot.....	38
3.2.8 Dispersiivisen uuton parametrit.....	38
4. UUDET SORBENTTIMATERIAALIT KIIENTEÄ FAASIA KÄYTTÄVISSÄ UUTTOTEKNIKOISSA.....	39
4.1 Materiaalien karakterisointi.....	41
4.2 Kaupallisesti saatavien materiaalien modifiointi.....	42
4.2.1 Polystyreeni-divinylibentseenipohjaiset materiaalit.....	42
4.2.1 Modifioitu silika.....	43

4.3 Polymeerit	44
4.3.1 Ionileimatut polymeerit	44
4.3.2 Muut polymeerit	46
4.4 Nanomateriaalit	49
4.4.1 Grafeeni ja grafeenioksidi	50
4.4.2 Hiilinanoputket	51
4.4.3 Magneettiset nanopartikkelit	53
4.5 Luonnonmateriaalit	55
4.6 Komposiittimateriaalit	57
4.7 Materiaalien vertailua	59
5. SOVELLUKSET	61
5.1 Kokonaismetallipitoisuus	61
5.2 Metallien spesiaatioanalyysi	64
6. JOHTOPÄÄTÖKSET KIRJALLISESTA OSIESTA	65
7. YHTEENVETO KIRJALLISESTA OSIESTA	68
II. KOKEELLINEN OSIO: METALLIEN MÄÄRITYS BOORIHAPPO- PITOISISTA VESISTÄ ICP-MS:LLA	69
8. JOHDANTO	69
8.1 Tutkimuksen tausta ja tavoite	69
8.2 Boorihapon esteröintireaktio	71
8.3 Aerosolilaimennos	72
9. KOKEELLISET MENETELMÄT	73
9.1 Laitteistot	73
9.2 Reagenssit	75
9.3 Näytteet	77
9.3.1 Esteröintireaktiota varten otetut näytteet	78
9.3.2 Aerosolilaimennoksen optimointinäytteet	79
9.3.3 Pätevyyskoenäytteet	80
9.4 Boorihapon esteröintireaktio	80
9.5 Induktiivisesti kytketty plasma-massaspektrometriamenetelmät: optimointi	81
9.5.1 Aerosolilaimennosta hyödyntävät menetelmät	81
9.5.2 Esteröintireaktiota hyödyntävä menetelmä	83
9.6 Tilastollinen käsittely	84
10. TULOKSET	85
10.1 Boorihapon poisto näytematriisista	85
10.2 Boorihapon esteröintireaktio	86
10.3 Aerosolilaimennosmenetelmät	88
10.3.1 Törmäytys	88
10.3.2 Menetelmän 1 optimointi	90
10.3.3 Menetelmän 2 optimointi	93
10.3.4 Menetelmän 3 optimointi	95

LYHENNELUETTELO

AAS	Atomiabsorptiospektrometria
CAD	Katalyyttinen valokaaripurkaus
CE	Kapillaarielektroforeesi
CVD	Kemiallinen höyrykerrostaminen
CCD	Koesuunnittelumenetelmä
CNT	Hiilinanoputki
CPE	Samepisteuutto
CRM	Sertifioitu referenssimateriaali
d-SPE	Dispersiivinen kiinteäfaasiuutto
EA	Alkuaineanalyysi
EDXRF	Energia-dispersiivinen röntgenfluoresenssispektrometria
ESI-MS	Sähkösumutusionisaatio-massaspektrometria
FAAS	Liekkiatomiabsorptiospektrometria
FT-IR	Fouriermuunnos-infrapunaspektroskopia
GFAAS	Grafiittiuuniatomiabsorptiospektrometria
HILIC	Hydrofiilinen vuorovaikutuskromatografia
HMI	Suurten matriisimäärien syöttö
HF-SPME	Onttokuitu-kiinteäfaasimikrouutto
IC	Ionikromatografia
ICP-AES	Induktiivisesti kytketty plasma-atomiemissiospektrometria
ICP-MS	Induktiivisesti kytketty plasma-massaspektrometria
ICP-OES	Induktiivisesti kytketty optinen plasmaemissiospektrometria
IIP	Ionileimattu polymeeri
IPC	Ioniparikromatografia
IR	Infrapunaspektroskopia
LA	Laserablaatio
LC	Nestekromatografia
LLE	Neste-nesteuutto
MS	Massaspektrometria
MSPE	Magneettinen kiinteäfaasiuutto
NIP	Leimaamaton polymeeri
NMR	Ydinmagneettinen resonanssi

OVAT	Yhden muuttujan kerrallaan tarkastelu
PS-DVB	Polystyreeni-divinyylibentseeni
PVC	Polyvinyylikloridi
SEM	Skannaava elektronimikroskopia
SPE	Kiinteäfaasiuutto
TEM	Transmissioelektronimikroskopia
TGA	Termogravimetrinen analyysi
TOF	Lentoaika-analysaattori
UV	Ultravioletispektroskopia
XPS	Röntgen-fotoelektronispektroskopia

1. JOHDANTO

Ympäristön saasteisiin liittyvät terveys- ja ekologiset ongelmat ovat jatkuvassa kasvussa.¹ Nopea teollistuminen on aiheuttanut vakavaa maaperän ja vesien saastumista.² Suurimpia ympäristön saastuttajia ovat mm. kaivos-, akku-, kemian-, elektroniikka-, kone-, lääke-, tekstiili-, maali- ja terästeollisuus sekä lannoitteet.^{3–10} US Environmental Protection Agency on yksi maailman johtavista toimijoista saasteiden säätelyssä.¹¹ Vuonna 2013 se listasi merkittävimpiä saasteita, ja listan kärjessä olivat raskasmetallit. Jo vuonna 1984 World Health Organization totesi kromin, kuparin, sinkin, raudan, kadmiumin, elohopean ja lyijyn myrkyllisimmiksi metalleiksi.⁶

Toisin kuin orgaaniset ympäristömyrkyt, metallit eivät hajoa luonnossa.¹² Ne kertyvät elimistöön ja rikastuvat ravintoketjussa.^{13–18} Monet metallit ovat pieninä määrinä tärkeitä hivenaineita, mutta suurina pitoisuuksina karsinogeenisia.^{19–23} Ne aiheuttavat esimerkiksi syöpiä sekä keskushermoston, luuston, munuaisten, sydämen ja maksan vaurioita muiden sairauksien ja mutaatioiden lisäksi.^{2,4,6,9,22–26}

Koska metalleilla on haitallisia vaikutuksia ihmisiin, eläimiin ja ympäristöön, maatalous-, elintarvike-, ympäristö-, ja biologisille näytteille on asetettu sallitut maksimipitoisuudet mm. Euroopan unionin lainsäädännöllä.^{27,28} EU:n lainsäädännössä elintarvikkeista saataville raskasmetallipitoisuuksille on annettu rajoituksia.²⁹ Lyijyä, kadmiumia ja elohopeaa saa olla esimerkiksi kalanlihassa korkeintaan 0,30; 0,050 ja 0,50 mg/kg tuorepainoa kohti. Kosmetiikka³⁰ ei saa sisältää ollenkaan mm. nikkeliä, kadmiumia, elohopeaa, kromia ja arseenia, mutta leluissa³¹ näiden pitoisuuksille on annettu raja-arvot. Ilmanlaadulle on annettu tarkat vaatimukset mm. lyijyn suhteen.³² Toisaalta maaperän sisältämille raskasmetallipitoisuuksille ei ole ohjearvoja EU:n tasolla,³³ vaikka maakohtaisia rajoituksia³⁴ on. Juomavesi saa sisältää korkeintaan 10,0 µg/L arseenia, 50,0 µg/L kromia, 1,0 µg/L elohopeaa ja 5 µg/L kadmiumia.^{27,35} Puhtaan ja turvallisen juomaveden saanti riippuu kuitenkin vahvasti jätevesien puhdistamolta vapautettavan veden puhtaudesta.^{5,24} On arvioitu, että useimmat puhdistetutkin vedet sisältävät myrkyllisiä yhdisteitä yli mm. WHO:n sallittujen rajojen.⁵ Jätevedenpuhdistamoiden lietteiden käyttö lannoitteena on metallien suhteen säädeltyä.³⁶

Metallianalytiikka on avainasemassa erityisesti luonnonsuojelun ja terveyden näkökulmasta. On tärkeää pystyä toteamaan luotettavasti, että edellä kuvattuja normeja noudatetaan. Metallien määrittäminen elintarvike-, ympäristö- ja biologisista näytteistä on tärkeää arvioitaessa saastumisen laajuutta ja pyrittäessä vähentämään metallien haitallisia vaikutuksia.¹ Määrittäminen on tärkeää myös maatalouden ja hyvin puhtaiden materiaalien valmistamisen kannalta.^{12,37,38}

Metallien määrittäminen on kuitenkin haasteellista, sillä metalleja esiintyy ympäristössä hyvin pieninä pitoisuuksina.^{1,8,12,18,39,40} Missä tahansa näytteessä – oli se sitten esimerkiksi luonnonvedestä, maaperästä tai vihanneksesta – metallipitoisuudet jäävät useimmiten selvästi matriisin häiritsevien yhdisteiden pitoisuuksien varjoon. Metallinmäärittämisessä matriisin häiriöistä eroon pääseminen onkin avainasemassa.^{13,17,40} Matriisin häiriöiden poistamiseen on sovellettu useita erilaisia esikäsittelytekniikoita, kuten neste-nesteytystä,^{26,41–45} sameuspisteytystä,^{10,21,22,47} saostamista^{20,38,46} ja kiinteäfaasiuuttoa.^{1,2,5,6,12}

Vaikka matriisin häiriöistä päästäisiinkin eroon jollain esikäsittelytekniikalla, ovat metallien pienet esiintymispitoisuudet ongelmallisia useiden analyttisten menetelmien toteamisrajojen kannalta.²⁵ Tästä syystä metallinmäärittämiseen sovellettavalta esikäsittelytekniikalta toivotaan myös konsentroitokykyä.^{15–17} Mitä enemmän näytettä saadaan esikonsentroitua ennen metallipitoisuuksien määrittämistä, sitä useampaa analyttistä menetelmää määrittämiseen on mahdollista käyttää. Muita esikäsittelymenetelmän valintaan vaikuttavia seikkoja ovat esimerkiksi käyttökustannukset, nopeus sekä helppous ja uudelleenkäytettävyys.¹⁶

Pro gradu -työn kirjallisessa osuudessa käydään läpi vuosina 2007–2017 metallinmäärittämisessä eniten käytettyjä esikäsittely- ja analyysitekniikoita. Työssä vertaillaan aluksi eri analyysi- ja esikäsittelymenetelmien hyviä ja huonoja puolia erilaisille näytematriiseille. Myöhemmin työssä syvennytään tarkemmin kiinteäfaasiuuttoon ja menetelmälle kehitettyihin uusimpiin sorbenttimateriaaleihin, jotka on julkaistu vuosina 2007–2017. Työssä esitellään uusimpia sorbenttimateriaaleja sekä niiden synteesiä ja karakterisointia. Kirjallisen osuuden lopussa vertaillaan eri sorbenttimateriaalien hyviä ja huonoja puolia, analyttisiä parametreja sekä sovelluskohteita. Lopuksi tarkastellaan hieman kiinteäfaasiuuton haasteita tulevaisuudessa.

Pro gradu -työn kokeellisessa osiossa määritettiin metalleja Loviisan ydinvoimalan prosessivesistä induktiivisesti kytketyllä plasma-massaspektrometrilla (ICP-MS). Metallien määrittäminen on tärkeää Loviisan ydinvoimalan turvallisen toiminnan kannalta. Prosessivesien sisältämä suuri boorihappopitoisuus (jopa 14 g/kg) häiritsee metallien määrittämistä, joten boorihappopitoisuutta on laimennettava ennen ICP-MS-analyysia. Boorihappopitoisuutta voidaan pienentää esimerkiksi erilaisilla ioninvaihtomembraaneilla.⁴⁸

Tässä työssä vertaillaan kahta esikäsittelymenetelmää boorihappopitoisuuden pienentämiseksi: boorihapon esteröintireaktiota ja ns. suurten matriisimäärien syöttöä (HMI, ”High Matrix Introduction”). HMI-tekniikkaa on kirjallisuudessa käytetty korkean suolapitoisuuden näytematriiseille, kuten merivedelle,⁴⁹ biologisille näytteille⁵⁰ ja ympäristönäytteille (mm. sedimentille).⁵¹ Vuoteen 2017 mennessä kirjallisuudesta ei kuitenkaan löytynyt julkaisuja, joissa HMI-tekniikkaa olisi sovellettu metallinmäärittämiseen boorihappopitoisesta matriisista. Boorihapon esteröintireaktiosta ei myöskään ole tieteellisiä julkaisuja metallinmäärittämisen yhteydessä, vaikka menetelmän tiedetään olevan käytössä mm. Euroopan ydinvoimaloissa.⁵²

I. KIRJALLINEN OSIO: TRENDIT METALLIEN KIINTEÄ-FAASIUUTOSSA JA ANALYTIKASSA

2. ANALYYTTISET JA ESIKÄSITTELYMENETELMÄT METALLIANALYTIKASSA

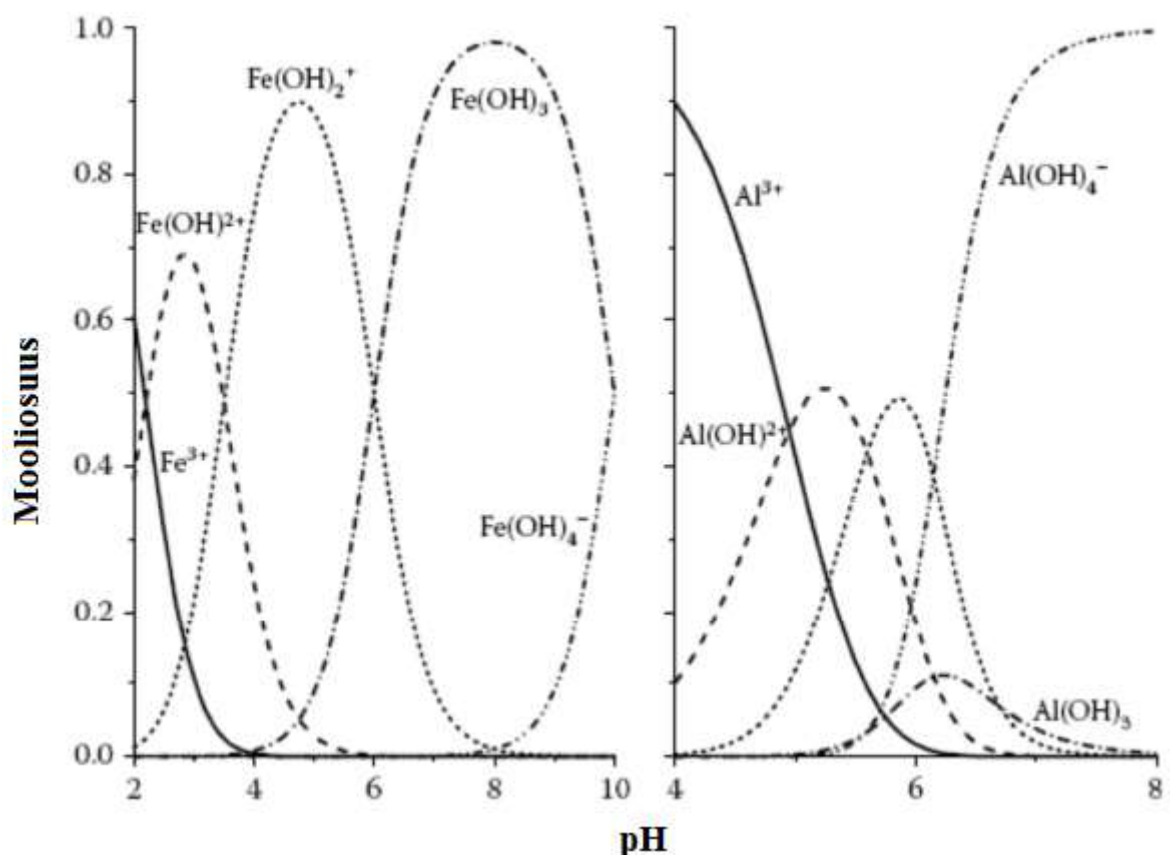
2.1 Tutkittavat yhdisteet

Luonnossa esiintyy yhteensä 67 metallia.⁵³ Metalliksi luokitellaan sähköä johtava ja venyvä alkuaine, jolla on metallinen kiilto.⁵⁴ Metallilla on taipumus muodostaa emäksisiä oksideja sekä kyky tuottaa kationeita, jos se menettää yhden tai useamman elektronin. Metallit voivat muodostaa ionisia tai kovalenttisiä epäorgaanisia tai organometallisia yhdisteitä useilla eri hapetusasteilla. Hapetusaste on tärkeää metallin koordinaatiokemian ja reaktiivisuuden kannalta. Metallikompleksi muodostuu metalliatomin tai -ionin koordinoituessa anioniseen tai pooliseen ligandiin. Varsinkin biologisissa näytteissä metallikomplekseilla on monia biofunktioita.^{55–59}

Kappaleessa 2.2.1 on lueteltu yleisimpiä kokonaismetallipitoisuuksien määrittämiseen käytettyjä tekniikoita. Johdannossa kerrottiin EU:n lainsäädännöstä kokonaismetallipitoisuuksien suhteen. Koska monilla metalleilla on sallitut maksimipitoisuudet eri matriiseissa, on metallien määrittäminen useimmiten kohdennettua. Joissain tapauksissa tutkimus keskittyy vain yhteen yhdisteeseen, kuten tiettyyn epäpuhtausmetalliin prosessivesiliuoksessa.⁶⁰ Selvästi suurimmassa osassa tähän työhön valikoituneista julkaisuista oltiin kuitenkin kiinnostuneita useammasta kuin yhdestä yhdisteestä. Mitä useampi metalli saadaan määritettyä kerralla, sitä vähemmän koko analyysiin kuluu aikaa.

Kokonaismetallipitoisuuden määrittämistä täydentää metallien eri spesiesten (osaslajien) analysointi.^{37,53} Vuonna 2000 IUPAC määritteli termin kemiallinen spesies seuraavasti: ”kemiallinen spesies on alkuaine tai alkuaineen tietty esiintymismuoto, joka määräytyy isotoopin, hapetusasteen ja/tai kompleksin tai molekyyliarakenteen perusteella”.⁶¹ Kappaleessa 2.2.2 on käsitelty metallien spesiaatioanalyysia, joka on kemiallisen spesieksen kvalitatiivista ja/tai kvantitatiivista määrittämistä. Tällöin saadaan parempi käsitys metallien saatavuudesta, liikkuvuudesta ja myrkyllisyydestä.⁶² Metalleista esimerkiksi arseeni, antimoni ja kromi käyttäytyvät eri tavalla hapetusasteesta riippuen.⁶³

Metalliyhdisteen spesies riippuu metallin hapetusasteesta ja kemiallisesta luonteesta, liuoksen pH:sta ja liuoksessa esiintyvistä muista yhdisteistä.⁵³ Vesiliuoksessa metalliyhdisteet dissosioituvat useimmiten metallikationeiksi, mutta liukoisia ja liukenemattomia hydroksideja voi myös muodostua (kuva 1).⁶⁴ Koko analyttisessä prosessissa on vältettävä näytteen pH:n nousua yli sellaisen arvon, jossa analyysia häiritsevien liukenemattomien hydroksidien mooliosuus alkaa selvästi kasvaa (kuva 1). Metallista riippuen tämä pH-arvo on noin 5 ja 8 välillä.^{1,16,18,65–67}



Kuva 1. Raudan(III) ja alumiinin(III) spesiesten mooliosuudet vesiliuoksessa eri pH:ssa.⁶⁴ Kuva oli vapaasti uudelleen käytettävissä.

2.2 Analyttiset menetelmät metallianalytiikassa

Viime vuosikymmenien aikana on keskitytty parantamaan analyttisten menetelmien nopeutta, toistettavuutta, virheettömyyttä, herkkyyttä, resoluutiota ja automatisointia.^{46,68} Analyttisen menetelmän herkkyyden ja selektiivisyyden parantaminen on käytännössä aina etusijalla menetelmänkehityksessä, jotta päästään yhdistekohtaisesti alhaisiin toteamis- ja määrittämisrajoihin. Hyvät analyysiolosuhteet saavutetaan, kun koko analyysiprosessiin – aina näytteenotosta tulosten tulkintaan – tehdään parannuksia. Modernien analyttisten tekniikoiden tavoitteita eri matriiseissa ovat myös kemiallisten reagenssien, liuottimien ja lisäaineiden vähentäminen tai kokonaan eliminoiminen.⁶⁹ Lisäksi hyvässä analyysimenetelmässä on tärkeää analyttisen jätteen oikeanlainen käsittely, energiankulutuksen minimoiminen sekä käyttäjäturvallisuuden varmistaminen.

2.2.1 Kokonaismetallipitoisuuksien määrittäminen

Epäorgaanisten ionien analyysiin on sovellettu monia menetelmiä.^{9,70} Klassisiin tekniikoihin kuuluvat kolorimetria, gravimetria, titrimetria, potentiometria ja amperometria. Näiden tekniikoiden käyttö on hyvin rajallista, sillä niillä voidaan määrittää vain yksi alkuaine kerrallaan. Niillä on rajallinen herkkyys ja ne kärsivät erilaisista häiriöistä. Lisäksi menetelmiä ei voi automatisoida ja ne ovat aikaa vieviä. Metalleja on analysoitu hyvin herkillä ja selektiivisillä tekniikoilla, kuten liekkiatomiabsorptiospektrometrialla (FAAS), grafiittiuuniatomiabsorptiospektrometrialla (GFAAS), induktiivisesti kytketyllä optisella plasmaemissiospektrometrialla (ICP-OES; myös nimitystä induktiivisesti kytketty plasma-atomiemissiospektrometria, ICP-AES, käytetään), induktiivisesti kytketyllä plasma-massaspektrometrialla (ICP-MS), röntgensädefluoresenssispektrometrialla (XRF) ja anodisella strippausvoltametrialalla.

Seuraavissa kappaleissa käsitellään lyhyesti kaupallisesti saatavia FAAS-, GFAAS-, ICP-OES/AES- ja ICP-MS-tekniikoita, sillä ne ovat selvästi yleisimmin käytettyjä menetelmiä alkuaineanalyysiin lähes mistä tahansa matriisista.⁷¹ Valittava tekniikka riippuu näytteestä ja määritettävistä metalleista. Tänä päivänä induktiivisesti kytkettyyn plasmaan perustuvat tekniikat ovat käytetyimpiä mm. harvinaisten maametallien analyysissa, sillä ne ovat herkkiä menetelmiä, joilla voidaan analysoida usea metalli samanaikaisesti.^{25,72}

2.2.1.1 Liekkiatomiabsorptiospektrometria

Atomiabsorptiospektrometria (AAS) perustuu kaasufaasissa perustilalla olevien atomien kykyyn absorboida tiettyjä aallonpituuksia, jotka vastaavat kunkin alkuaineen virittämiseen vaadittavaa energiaa.⁷³ Näytteen yhdisteet siirtyvät kaasufaasiin atomeiksi korkeassa lämpötilassa atomisoijan avulla. Yleisin atomisoija on liekki, jonka lämpötilan ja kaasuseossuhteiden avulla hallitaan jatkuvaa atomisointiprosessia. Polttimoon ohjataan kaasuseosta, joista toinen on hapettava ja toinen liekkiä ylläpitävä. Yleisiä kaasuseoksia ovat ilma-asetyleeni ja typpioksidi-asetyleeni. Nestemäinen näyte muuttuu sumutinkammiossa hienoksi sumuksi, joka johdetaan liekkiin. Liekissä näytesumun liuotin haihtuu sekä näyte höyrystyy ja atomisoituu.

Absorboituneen säteilyn määrä on suoraan verrannollinen alkuaineen pitoisuuteen näytteessä yhtälön 1 mukaisesti.⁷³

$$A = \epsilon bc \quad (1)$$

Yhtälössä 1 A on näytteen absorbanssi, ϵ molaarinen absorptiokerroin ja c absorboivan yhdisteen konsentraatio. Yhtälössä b kuvaa näytteen paksuutta ja on tässä tapauksessa yhtä suuri kuin polttimon (liekin) leveys.

AAS-tekniikat soveltuvat noin 70 alkuaineen määrittämiseen, joista suurin osa on metalleja.⁷³ FAAS on edelleen yleisesti käytetty menetelmä – jopa analyttisen laboratorion pääinstrumentti – hivenmetallipitoisuuksien määrittämiseen vesi- ja elintarvikenäytteistä sen alhaisten hankinta- ja käyttökustannusten, helppokäyttöisyyden, yksinkertaisuuden ja selektiivisyyden vuoksi.^{20,22,38} Menetelmä kärsii kuitenkin erityisesti matriisin häiriöistä, sillä moni matriisin yhdiste vaikuttaa tutkittavan yhdisteen signaaliin positiivisesti tai negatiivisesti. Tekniikan muita hyviä ja huonoja puolia on tarkasteltu taulukossa 1.

Taulukko 1. Kokonaismetallipitoisuuksien määrittämiseen yleisimmin käytettyjen menetelmien hyvien ja huonojen puolien vertailu. ^{20–22,25,38,61,71–73,75,76}

Tekniikka	Hyvät puolet	Huonot puolet
FAAS	<ul style="list-style-type: none"> - sopii pieneen laboratorioon edullisuutensa ja helpon käytettävyytensä ansiosta - olemassa paljon oppikirjoja, sovelluksia ja oppaita menetelmänkehityksen tueksi - hyvin tunnetut spektriset häiriöt, joita vähän - alhaiset käyttökustannukset ja kestävät varaosat - orgaanisten liuottimien käyttö mahdollista 	<ul style="list-style-type: none"> - liekin lämpötila rajoittaa tiettyjen alkuaineiden analyysia (mm. B, Zr, Ta, W) - matriisin häiriöt, joiden poistoon tarvitaan usein reagenssilisäys tai näytteen esikäsittely - vain yhden alkuaineen analyysi kerrallaan → ei sovellu kvalitatiiviseen analyysiin - usean yhdisteen analyysiin kuluu jopa 25 ml näytettä - tekniikoista selvästi korkeimmat toteamisrajat ($\mu\text{g/L}$–mg/L), jotka ovat suurempia kuin näytteiden tyypilliset pitoisuudet
GFAAS	<ul style="list-style-type: none"> - toteamisrajat jopa tuhat kertaa parempia kuin FAAS:lla tai sata kertaa parempia kuin ICP-OES:lla (ng/L–$\mu\text{g/L}$) - analyysiin riittää hyvin pieni näytemäärä - analyttinen prosessi täysin automatisoitavissa - häiriöiden poistoon useita ratkaisuja, kuten matriisin modifioijat - lietteet eivät vaadi minkäänlaista esikäsittelyä - sietää suuriakin orgaanisen aineksen pitoisuuksia 	<ul style="list-style-type: none"> - vain yhden alkuaineen analyysi kerrallaan → ei sovellu kvalitatiiviseen analyysiin - analyttinen prosessi hyvin hidas - menetelmässä voi esiintyä paljon häiriöitä, kuten korkea taustan signaali ja haihtuvien yhdisteiden menetys - hankintahinnaltaan kalliimpi kuin FAAS ja myös sitä korkeammat käyttökustannukset
ICP-OES	<ul style="list-style-type: none"> - lähes kaikkien alkuaineiden analyysi mahdollista - usean alkuaineen analyysi samanaikaisesti tai nopeassa sarjassa → hyvin nopeat analyysit - näytettä tarvitaan vähemmän kuin FAAS:ssa, mutta enemmän kuin GFAAS:ssa - selvästi laajempi lineaarinen alue kuin AAS-tekniikoilla - parempi herkkyys ja pienempi tausta kuin FAAS:lla, ei kemiallisia häiriöitä - sopii myös näytteille, joissa paljon liuenneita kiinteitä aineita - alkuaineista mm. S, Si, C ja Ca parempi herkkyys kuin ICP-MS:lla 	<ul style="list-style-type: none"> - hankintahinnaltaan suunnilleen yhtä kallis kuin GFAAS, mutta huomattavasti suuremmat käyttökustannukset: suuri argonkulutus, hauraat ja kalliit osat ja päivittäin vaihdettavia osia - korkea lämpötila voi aiheuttaa spektrisiä häiriöitä, sillä kullakin alkuaineella on usea emissioviiva; jos tutkittavalta yhdisteeltä ei löydy häiriötöntä emissioviivaa, voidaan joutua mittaamaan ja soveltamaan korjaustekijöitä - taustan signaali voi olla vaihteleva ja voimakas - näytteen esikäsittely tarpeen $\mu\text{g/L}$-tasolla
ICP-MS	<ul style="list-style-type: none"> - lähes kaikkien alkuaineiden analyysi ja isotooppianalyysi mahdollista - usean alkuaineen analyysi samanaikaisesti tai nopeassa sarjassa → hyvin nopeat analyysit - alhaisimmat toteamisrajat, usein pg/L–ng/L luokkaa - erittäin herkkä ja hyvin laaja lineaarinen alue - häiriöitä voidaan minimoida törmäytyskammion käytöllä ja plasman olosuhteita säätämällä - yksinkertainen spektri, ei päällekkäisyyksiä - soveltuu monenlaisille matriiseille - alhainen tausta 	<ul style="list-style-type: none"> - laitteisto on selvästi kalliimpi kuin AAS-tekniikat ja hieman kalliimpi kuin ICP-OES - korkeat käyttökustannukset vakuumin takia, kalliita vaihdettavia osia - ympäristön kontaminaatio näkyy näytteissä erinomaisen herkkyyden takia: olosuhteet ja reagenssit on pidettävä hyvin puhtaina, mikä lisää kustannuksia - ei sovellu suoraan näytteille, joissa paljon liuenneita kiinteitä aineita - riittämätön näytteenotto yleinen ongelma - liuotimesta, matriisista ja argonista aiheutuu isobaarisia ja polyatomisia häiriöitä, jolloin herkkyys kärsii → esikäsittelyvaihe usein tarpeen - orgaanisten liuottimien käyttö ja analyysi rajallista

2.2.1.2 Grafiittiuuniatomiabsorptiospektrometria

Jotta voidaan määrittää pienempiä pitoisuuksia kuin FAAS:lla, tarvitaan toisenlainen atomisoija.⁷³ Tähän tarkoitukseen on käytetty esimerkiksi grafiittiuunia. Se on grafiittiputki, joka on päällystetty pyrolyyttisellä grafiitilla ja jota lämmitetään sähkövastuksella. Pieni määrä nestemäistä näytettä (5–50 µL) syötetään grafiittiuuniin reiän kautta. Lämpötilaohjelman avulla näyte ensin kuivataan, poltetaan ja jäähdytetään ennen atomisointia. Näyte atomisoituu paljon liekkiä korkeammassa lämpötilassa, jolloin toteamisrajat saadaan alhaisemmiksi (ng/L–µg/L luokkaa). Vaikka GFAAS:ssa atomisointi tapahtuu alle sekunnissa, koko näytteen analyysiin kuluu yleensä muutamia minuutteja. Näytteen konsentraation määrittämiseen voidaan soveltaa yhtälöä 1 sillä erotuksella, että näytteen paksuus b vastaa grafiittiuunin leveyttä.

GFAAS:ia on käytetty metallinmäärittämisessä, koska menettely sietää näytteiden suurta orgaanisen aineksen pitoisuutta.⁷² Menetelmän herkkyys ja toteamisrajat ovat myös hyvät ja julkaisuja on paljon. Se ei ole kuitenkaan laajasti rutiinikäytössä, sillä verrattuna plasmaan perustuviin tekniikoihin, sillä ehditään analysoida paljon vähemmän näytteitä. Muita GFAAS-menetelmän hyviä ja huonoja puolia on vertailtu taulukossa 1.

2.2.1.3 Induktiivisesti kytketty optinen plasmaemissiospektrometria

ICP-OES/AES perustuu virittyneiden atomien ja ionien kykyyn emittoida kullekin alkuaineelle ominaisia valon aallonpituuksia palatessaan perustilalle.⁷⁴ Emission intensiteetti riippuu alkuaineen konsentraatiosta ja virittymisen nopeudesta. Emissioenergian intensiteettiä käytetään metallien kvantitatiiviseen määrittämiseen yhtälön 2 mukaisesti.⁷⁴

$$S = kN_1 \quad (2)$$

Yhtälössä 2 emission intensiteetti S määräytyy verrannollisuuskertoimen k ja virittyneiden atomien lukumäärän N_1 perusteella. N_1 taas riippuu perustilalla olevien atomien lukumäärästä N_0 , perus- ja viritystilan degeneraatioista g_0 ja g_1 , tilojen välisestä energiaerosta ΔE , Boltzmannin vakioista k ja lämpötilasta T yhtälön 3 mukaan.⁷⁴

$$N_1 = N_0 \left(\frac{g_1}{g_0} \right) e^{\frac{-\Delta E}{kT}} \quad (3)$$

Aiemmin virittämiseen on käytetty liekkiä ja sähköpurkausta.⁷⁴ Nykyisin ne on korvattu esimerkiksi induktiivisesti kytketyllä plasmalla, joka on korkea-energistä ionisoitua inerttiä kaasua (useimmiten argonia). Näyte johdetaan sumuna plasman hyvin korkeaan lämpötilaan – jopa 10 000 K – jolloin lähes kaikki alkuaineet atomisoituvat, ionisoituvat ja virittyvät. Viritystilän purkautuessa emittoituva valo lajitellaan aallonpituuksien perusteella, ja kunkin aallonpituuden intensiteetti mitataan.

ICP-OES/AES on hyvin käyttökelpoinen tekniikka epäorgaanisten yhdisteiden määrittämiseen ympäristö- ja biologisista näytteistä.²¹ ICP-OES/AES:n etu on, että monet alkuaineet emittoivat useilla aallonpituuksilla, jolloin yhden alkuaineen määrittämiseen on lukuisia vaihtoehtoja ja niitä voidaan määrittää samanaikaisesti ja nopeasti.^{25,74} Korkea lämpötila eliminoi tai pienentää monia kemiallisia häiriöitä, joita esiintyy FAAS-tekniikoissa. Toisaalta useampi emissioviiva tarkoittaa sitä, että spektrisiä päällekkäisyyksiä saattaa esiintyä. Tämä tekniikka tarjoaa myös vain keskivertoiset toteamisrajat ($\mu\text{g/L}$ luokkaa) ja vaatii esikäsittelyä määrittäessä metalleja $\mu\text{g/L}$ -tasolla. Myös ICP-OES/AES:n hyviä ja huonoja puolia on vertailtu taulukossa 1.

2.2.1.4 Induktiivisesti kytketty plasma-massaspektrometria

ICP-MS on tekniikka, jossa ICP-OES:n tavoin käytetään argonplasmaa, mutta jossa metallit detektoidaan massaspektrometrialla. Useimmista alkuaineista muodostuu plasmassa yksittäisvarautuneita positiivisia ioneja lähes 100 % ionisaatiotehokkuudella.⁷⁵ Plasmakaasu on suunnattu metallista kartiota kohti, jonka keskellä on pieni reikä. Tämän reiän läpi päässeet ionit ohjautuvat vakuumiin ja toisen kartion läpi massa-analysaattorille. Muodostuvat massaspektrit ovat yksinkertaisia ja helposti tunnistettavissa niiden massa-varaussuhteen ja isotooppijakauman perusteella. ICP-MS:lla voidaan analysoida yli 60 alkuainetta muutamassa sekunnissa käyttäen kvadrupolianalysaattoria.⁷⁷

ICP-MS-tekniikkaa on sovellettu todella laajasti hyvin erilaisille matriiseille.⁷⁵ ICP-MS on yksi sopivimmista tekniikoista hiven- ja ultrahivenanalyysiin, koska sillä on alhaiset

toteamisrajat (pg/L–ng/L luokkaa) ja mahdollisuus määrittää isotooppeja.⁷⁶ ICP-MS on kuitenkin kaikista neljästä tekniikasta kaikkein kallein.⁷¹ ICP-MS:lla on myös rajoittavia tekijöitä – kuten spektraalisia häiriöitä ja matriisiefektejä – kun sitä on sovellettu näytteisiin. Spektrisiä häiriöitä voidaan pienentää törmäytyskammiolla tai korkean resoluution ICP-MS:lla.⁶¹ Pro gradu -työn kokeellisessa osiossa matriisin aiheuttamia häiriöitä pienennettiin törmäytyskammiolla ja aerosolilaimennoksella. ICP-MS-tekniikan hyvät ja huonot puolet on koottu taulukkoon 1.

2.2.2 Metallien spesiaatioanalyysi

Edellisissä kappaleissa kuvatut spektrometriset tekniikat eivät kykene erottamaan saman metallin eri spesieksiä toisistaan, vaan niillä voidaan määrittää ainoastaan kokonaismetallipitoisuus.^{55,70} Spesiaatioanalyysi on mahdollista esimerkiksi ICP-MS:lla, jos siihen yhdistetään jokin erottelutekniikka.⁷⁵ Spesiaatioanalyysissa vaaditaan alkuaineselektiivisyyttä, tehokasta ja nopeaa alkuaineiden erottumista sekä niiden hyvin herkkää detektointia.⁷⁸ Tähän tarkoitukseen sopivat esimerkiksi kromatografiset tai kapillaarielektroforeettiset liitäntäteknikat ennen spektrometrisiä menetelmiä.^{9,53,79,80} Kappaleissa 2.2.2.1–2.2.2.3 on lueteltu muutamia yleisimpiä liitäntäteknikoita metallispesiестen analyysissa. Liitäntäteknikoita käytetään myös jonkin verran kokonaismetallipitoisuuksien määrittämiseen esimerkiksi johtokykydetektorilla.

Spesiaatioanalyysin erityinen haaste on spesiessuhteiden säilyminen: usein näytteen kemiallinen spesies ei ole tarpeeksi stabiili selvittääkseen näytteenotosta, säilytyksestä, prosessoinnista ja analyysistä muuttumatta.^{53,56,63} Varsinkin kelatoivat yhdisteet voivat kontrolloida metallien spesiaatiota ja reaktiivisuutta biologisissa ja ympäristönäytteissä.⁸¹ Spesioksien välinen suhde voi vaihdella myös mittauksen aikana tai eri pH:ssa. Jotta näytteessä olevan metallin alkuperäinen esiintymismuoto säilyy eikä analyysin aikana tapahdu esiintymismuodon muutosta, on erottumisen oltava nopea ja spesiестen melko stabiileja.⁷⁸ Analyyttisiä haasteita on erityisesti metallispeciестen analyysissa biologisista näytteistä hyvin pienten pitoisuuksien johdosta.

2.2.2.1 Sähkösumutus-ionisaatio-massaspektrometria

Metallispesiesterä identifiointiin eri näytematriiseista on yleensä käytetty sähkösumutus-ionisaatio-massaspektrometriaa (ESI-MS).^{56,57,59} Se on selektiivinen ja herkkä menetelmä, jonka hellävarainen siirtymä liuoksesta kaasufaasiin säilyttää liuoksessa esiintyneet metallispesieket. Se tuottaa yksittäisvarautuneiden metalli-ligandien spektrin, joka voidaan identifioida metallien luonnossa esiintyvien isotooppien suhteellisten runsauksien avulla. Lisäksi ESI-MS mahdollistaa sekä positiivisen että negatiivisen metallikompleksien ionisaation useissa eri liuottimissa ja pH:ssa.

ESI-MS:lla voidaan tunnistaa metallispesieket ja kompleksoivat ligandit nestekromatografisen tai kapillaarielektroforeettisen erotuksen jälkeen.⁵⁵ Ennen ESI-MS-detektointia tapahtuvalla erottelulla voidaan parantaa erityisesti detektoinnin herkkyyttä.⁵⁶ Varsinkin komplekseissa biologisissa matriiseissa kromatografinen erottelu alentaa metallikompleksien toteamiseen vaadittavia konsentraatioita, sillä signaalin suppressio ja spektrin kompleksisuus vähenee.

ESI-MS:lla on joitain rajoituksia spesiaatioanalyysissa. Yksi haaste on löytää olosuhteet ESI-MS:n liittämiseen erotteluteknikoihin ilman, että spesies-tyyppi muuttuu.⁶³ Metallispesieksen luonteelle voi tapahtua häiriöitä ionisaatioprosessin aikana, mikä heijastuu menetelmän herkkyyteen.^{55,56,61} Lisäksi metallispesiesterä tarkka kvantifiointi ja metallikompleksin spektrin identifiointi on yhä hankalaa ESI-MS:lla. Yksi lähestymistapa näiden ongelmien korjaamiseen on ESI-MS/MS. Menetelmällä metallispesieksen identifiointi on tarkempaa, sillä ensimmäisessä massaspektrissä esiintyy metallikompleksi, mutta toisessa spektrissä vapaa metallispesies. Esimerkiksi Tsedneen työryhmän julkaisussa ensimmäisessä spektrissä nähtiin mm. kupari(II)-nikotiiniamiinikompleksi, ja toisessa pelkästään kompleksista vapautunut kupari.⁵⁶

2.2.2.2 Kromatografiset tekniikat

Nestekromatografialla (LC) on monia etuja epäorgaanisessa analytiikassa, kun on analysoitava anioneja, kationeja, organometalleja ja metallikomplekseja.^{9,61} Se on yksinkertainen, edullinen ja helposti ylläpidettävä tekniikka, jossa yhdessä kolonnissa

tapahtuu metallien samanaikainen erottuminen ja konsentrointi stationäärifaasin ja liikkuvan faasin välisen vuorovaikutuksen ansiosta. Matriisin häiriöt ovat minimaaliset, jolloin saadaan parempi resoluutio ja alhaiset toteamisrajat.

Liitântäteknikkana ennen ESI-MS:ia tai ICP-MS:ia nestekromatografiaa voidaan soveltaa metallien spesiaatioanalyysiin.^{9,78,80} Sen muodoista ionikromatografia (IC) ja ioniparikromatografia (IPC) sopivat ehkä parhaiten epäorgaanisten ionien laajan kirjon analyysiin.⁶³ Orgaanisia liuottimia on joskus analysoitava ICP-MS:lla niiden sisältämien metallien vuoksi, jolloin yleisin erotustekniikka on LC.⁷⁵

Ionikromatografiassa liikkuva faasi läpäisee huokoisen kiinteän stationäärifaasin ja eluoii faasista erottuneet ionit mukanaan johtokykydetektorille ja edelleen pois systeemistä.⁹ Erottumismekanismeja on useita, mutta suurin osa niistä perustuu kationin- ja anioninvaihtoon sekä ioniekskluusioon.^{61,70} IC kykenee erottamaan metallien eri hapetusasteet ja stabiilit metallikompleksit. Kahdella eri metalli-ionilla voi olla sama retentioaika, mutta ICP-MS:n yhdistäminen ionikromatografiaan mahdollistaa anionien identifioinnin selektiivisten massafragmenttien johdosta.⁷⁵ IC-ICP-MS:lla on analysoitu mm. raskas- ja siirtymämetalleja sekä lantanioideja ja aktinoidia.

Neutraalissa tai hieman emäksisessä ympäristössä metallit esiintyvät oksianioneja, joille ei ole IC:ssa riittävän selektiivisiä kolonneja.⁹ Ioniparikromatografialla saadaan usein ionikromatografiaa parempi resoluutio. IPC:ssä ioniparin muodostava – yleensä ammoniumpohjainen – reagenssi lisätään liikkuvaan faasiin, jotta vastakkaisesti varautuneelle ionille saadaan parempi retentio. IPC:n tärkein etu on, että se tarjoaa suuren joustavuuden ioninvaihtokapasiteetin säätämiseksi kolonnissa.

Yksi tärkeimmistä suuntauksista nestekromatografian saralla on monoliittisellä stationäärifaasilla pakatut kolonnit.⁷⁸ Ne on tehty yhdestä kappaleesta kiinteää, huokoista materiaalia, joka on sidottu tiukasti putken seinämään. Verrattuna perinteiseen pakattuun kolonniin erottuminen on yleensä nopeampaa, jolloin spesies ei muutu analyysin aikana. Monoliittistä stationäärifaasia käyttämällä saadaan pieni taustan signaali, hyvä toistettavuus ja alhaiset toteamisrajat. Tekniikkaa käytetään vielä melko vähän metallien spesiaatioanalyysissä. Suurin rajoite on eluentin suuri suolapitoisuus, joka ei ole toivottavaa

ICP-MS:aa tai ESI-MS:aa käytettäessä. Viime aikoina sitä on kuitenkin sovellettu lupaavasti metallispesiестen erottamiseen elintarvikkeista ja biologisista näytteistä.

Hydrofiilinen vuorovaikutuskromatografia (HILIC) herättää yhä enemmän kiinnostusta metallinmääritystekniikkana.^{63,82} Tekniikassa stationäärifaasi on hydrofiilinen, jolloin se soveltuu erittäin poolisten yhdisteiden erottamiseen.^{55,61} Stationäärifaasilla voi olla kahtaisionin luonne, eli se on pysyvästi varautunut, mutta ulkoisesti neutraali. Tällöin erottumismekanismi perustuu sekä hydrofiiliseen jakautumiseen että elektrostaattisiin vuorovaikutuksiin. HILIC-tekniikalla tutkittavien yhdisteiden ja stationäärifaasin väliset vuorovaikutukset ovat heikompia kuin tavallisessa ioninvaihdossa, jolloin metallikompleksit eivät purkaudu. Ioninvaihto vaatii eluentilta myös suurta suolapitoisuutta, mutta HILIC-tekniikassa se ei ole tarpeen stationäärifaasin heikompien vuorovaikutusten takia. Tällöin massaspektrometrinen detektointi on menetelmällä myös herkempää.

2.2.2.3 Kapillaarielektroforeesi

Kapillaarielektroforeesissa (CE) erottuminen tapahtuu ohuessa silikakapillaarissa molekyylin varauksen ja koon perusteella jännitteen vaikutuksesta.^{53,61} Kromatografisiin tekniikoihin verrattuna kapillaarielektroforeesilla on lukuisia etuja.⁸³ Kapillaarielektroforeesilla on suurempi erotuskyky kuin LC:lla. Näin ollen se on paras vaihtoehto silloin, kun yhdisteet ovat ionisia ja näytettä on vähän. Tekniikalla on myös alhaiset käyttökustannukset liuotinkulutuksen minimaalisuuden vuoksi.

CE:ia on sovellettu useiden metallikompleksien ja vapaiden ligandien analyysiin.⁵⁹ Koska kapillaariin syötettävä näytemäärä on nanolitrojen luokkaa, menetelmän herkkyys kärsii.^{61,83} Herkkyyttä ja mittauksen luotettavuutta saadaan vahvistettua liittämällä CE massaspektrometriin (MS) sähkösumutusionisaatiota käyttäen, vaikka systeemin stabiilisuuden vakitointi onkin haastavaa.^{55,80} CE-ESI-MS-tekniikalla voidaan arvioida vapaiden ja sitoutuneiden ligandien määrää. CE on mahdollista liittää myös ICP-MS-laitteistoon, jolloin CE-ICP-MS analysoi vapaiden ja kompleksoituneiden metallien suhdetta. Yhdessä tekniikat täydentävät toisiaan. CE-ICP-MS-liitääntä on kuitenkin viime aikoina kehitetty huomattavasti, ja CE soveltuu erittäin hyvin biologisten metallikompleksien erottamiseen.^{53,84}

2.3 Esikäsittelymenetelmät metallianalytiikassa

Metallinmäärityksessä esikäsittelyvaihe on lähes aina tarpeen kahdesta syystä.⁴⁵ Ensinnäkin suurin osa analyytisistä instrumenteista ei siedä suoraan näytematriisia. Toiseksi metallien tai niiden spesiesten kvantitatiivinen määrittäminen on mahdotonta ilman esikäsittelyä.³⁷ Esikäsittelyvaiheen tärkeimmät tavoitteet ovat tutkittavien yhdisteiden pitoisuuden konsentrointi yli analyytin instrumentin toteamisrajan, yhdisteiden saattaminen sopivaan fysikaaliseen ja/tai kemialliseen esiintymismuotoon, niiden eristäminen näytematriisista ja/tai näytematriisiin yksinkertaistaminen, selektiivisyyden ja/tai herkkyuden parantaminen sekä häiriöiden poisto.^{21,69,85} Esikäsittelyllä pyritään myös minimoimaan työmäärää ja analyysiin kuluva aikaa mm. automatisoinnilla, sillä näytteenotosta analyysiin kuluu 2/3 koko tutkimusajasta.

Näytteiden esikäsittelyssä on suuri riski yhdisteiden menettämisestä, kontaminaatiosta ja virheistä, jotka voivat vaikuttaa suuresti tutkimustuloksiin.⁸⁵ Yleisimpiä esikäsittelyn ongelmia ovat esikäsittelyyn kuluva pitkä aika, heikot saannot, epäpuhtauksien samanaikainen eristäminen ja korkeat kustannukset.⁶⁸ Tulosten toistotarkkuus ja oikeellisuus voivat heikentyä esikäsittelytoimenpiteiden takia. Esikäsittelytekniikoiden parantaminen on siis etusijalla menetelmänkehityksessä.

Kaikissa FAAS- ja ICP- sekä useimmissa GFAAS-määrityksissä näytteen on oltava nestemäisessä muodossa.⁷³ Tällöin moniyhdisteille näytteille on tehtävä märkätuhkistus, lämpö-, mikroaalto- tai ultraääniavusteinen märkätuhkistus tai muunlainen esikäsittely, jotta saadaan hapan vesiliuos, tai näyte on analyysia häiritsemättömässä orgaanisessa liuottimessa.^{10,20,22,38,56} Kiinteät näytteet useimmiten hajotetaan hapolla ja laimennetaan analyysia varten.⁷⁵ Hajotuksen jälkeen seuraa yleensä uutto, jotta matriisin häiriöitä saadaan pienennettyä.

Jos esikäsittelymenetelmällä saadaan eristettyä monta yhdistettä kerralla, on järkevää analysoida näytteistä usea metalli samanaikaisesti käyttäen ICP-OES- tai ICP-MS-tekniikoita. Nestemäisillä näytteillä matriisista päästään usein eroon esikäsittelymenetelmällä, jossa yhdisteet jakautuvat kahden erilaisen faasin välille vuorovaikutuksista riippuen.⁴⁵ Neste-nesteuutossa molemmat faasit ovat nestemäisiä.⁸⁶ Kiinteäfaasiuutossa toinen faasi on kiinteä ja toinen nestemäinen.⁸⁵ Molemmat tekniikat ovat paljon käytettyjä

ja hyvin toimivia menetelmiä metallinmäärittämisessä. Muita vaihtoehtoja nestemäisten näytteen esikäsittelyyn ennen metallinmäärittäystä ovat saostaminen ja samepisteytys. Kappaleissa 2.3.1–2.3.4 käsitellään näitä tekniikoita tarkemmin.

2.3.1 Neste-nesteytys

Neste-nesteytys (LLE) on ollut yksi laajimmin tutkituista ja sovelletuista esikäsittely- ja konsentroitimenetelmistä metallien määrittämisessä.^{86,87} Metallit esiintyvät vesiliuoksissa ioneina, jolloin niillä ei ole itsessään taipumusta uuttua orgaaniseen liuottimeen.⁴⁵ Metallikelaattiuutossa metalli-ioni saadaan siirrettyä vesiliuoksesta kompleksoimalla se orgaanisen yhdisteen kanssa, jolloin muodostuu orgaaniseen liuottimeen helposti uuttuva metallikelaatti.⁸⁸ Metallit voidaan määrittää orgaanisesta liuottimesta. Mikäli orgaaninen liuotin on analyttisen instrumentin kannalta ongelmallinen – kuten ICP-MS:n tapauksessa (taulukko 1 kappaleessa 2.2.1.1) – voidaan metallit uuttaa takaisin vesiliuokseen happamalla liuoksella.

Useimmat kelatoivat yhdisteet eivät ole stabiileja hyvin alhaisissa pH-arvoissa, sillä ligandi protonoituu.^{67,89} Hyvin emäksisessä pH:ssa metallien muodostamien hydroksidien osuus kasvaa (kappale 2.1), jolloin metallit eivät ole yhtä helposti kelatoivien ligandien ulottuvilla. Tästä syystä metallikelaattiuutto on yleensä tehokkainta pH:ssa 4–8.^{90,91}

Ionipariutossa metalli-ioni kompleksoidaan varaukselliseksi kelaatiksi orgaanisella ligandilla.⁹² Tämän jälkeen liuokseen lisätään vastaioni, jolloin muodostuu orgaaniseen liuottimeen uuttuva ulkoisesti neutraali kompleksi. Esimerkiksi Sağmacın työryhmän tutkimuksessa kadmiumia(II), kobolttia(II), kuparia(II), rautaa(III), mangaania(II), nikkeliä(II), lyijyä(II) ja sinkkiä(II) uutettiin mm. vesinäytteistä metyyli-isobutyryliketoniin kompleksoimalla metallit 2-(4-metoksybentsoyyli)-N'-bentsyylideeni-3-(4-metoksyfenyyli)-3-okso-N-fenyyli-propanohydratsidin ja vastaionin ClO_4^- kanssa.⁹² Abkenar ym. käyttivät kromin(III ja VI) uuttoon vesiliuoksista tetrabutyyliammoniumia ja niin ikään vastaionina ClO_4^- .⁹³ Kummassakin tutkimuksessa metallien saanto oli kvantitatiivinen pH-arvossa 9,5.

Käytännössä jokaiseen sovellukseen on löydettävissä sopivat selektiiviset uuttoreagenssit ja –liuottimet.⁸⁷ Valittavien kompleksoivien yhdisteiden ja uuttoliuottimien kirjo on laaja,

jolloin neste-nesteuutto soveltuu monenlaisille yhdisteille.⁸⁸ Uutettaessa saadaan yleensä hyvä metallien rikastusaste orgaanisen liuottimen ja näyteliuoksen tilavuuseron takia.⁸⁶

Menetelmän huonona puolena voidaan pitää suurta uuttoliuottimien kulutusta, jotka usein ovat eliöille myrkyllisiä.^{45,86,94} Useiden liuosten kanssa työskentely kasvattaa kontaminaatoriskiä sekä mahdollisuutta menettää yhdisteitä eri vaiheissa. Menetelmä on myös aikaa vievä ja mahdoton automatisoida, jos käsitellään näyte kerrallaan. Näihin ongelmiin on haettu ratkaisuja mm. jatkuvasti virtaavista systeemeistä ja miniatyrisoinnista. Jatkuvasti virtaavassa neste-nesteuutossa näytemäärä ja reagenssien kulutus pienenevät, ja uutto tapahtuu automatisoidussa, suljetussa systeemissä, jolloin kontaminaatoriski pienenee.

Dispersiivinen neste-nestemikrouutto on yksi uusimmista, tehokkaimmista ja yhä suosituimmista uuttotekniikoista.⁴⁵ Se on miniatyrisoitu versio perinteisestä neste-nesteuutosta, sillä liuottimien kulutus on vain mikrolitrojen luokassa. Liuottimen ja metallikelaatteja sisältävän näyteliuoksen sekoituksen myötä muodostuu samea seos, jossa pienet uuttoliuotinpisarat tarjoavat suuren uuttopinta-alan. Faasit erotetaan toisistaan sentrifugoimalla, ja metallikelaatit analysoidaan orgaanisesta faasista. Menetelmän etuja ovat mm. yksinkertaisuus ja helppokäyttöisyys, nopeus, alhaiset kustannukset sekä hyvät saannot ja rikastusasteet. Miniatyrisointi tarkoittaa myös huomattavasti pienempää orgaanisten liuottimien kulutusta kuin perinteisessä neste-nesteuutossa.

Dispersiivisen neste-nestemikrouuton soveltaminen metallinmäärittelyyn ei kuitenkaan ole suoraviivaista. Menetelmä soveltuu vain yksinkertaisille matriiseille. Lisäksi uuttoliuottimelle on paljon vaatimuksia, minkä vuoksi metalliuutosta ei saa kehitettyä kovin selektiivistä.⁴⁵ Menetelmää voidaan soveltaa haastavimmillekin näytematriiseille esimerkiksi näytettä laimentamalla, homogenisoimalla tai suodattamalla. Tällöin nuo toimenpiteet tuovat vähintään yhden lisävaiheen esikäsittelyyn. Monet käytetyt uuttoliuottimet rajoittavat menetelmän käyttöä esimerkiksi ICP-tekniikkaa hyödyntävien instrumenttien kanssa.

Metallikelaattiuuton tärkein suuntaus viime vuosina on ollut uutto ionisiin nesteisiin.^{26,41} Ioniset nesteet ovat suoloja, joiden sulamispiste on alle 100 °C. Ne esiintyvät siis huoneenlämmössä nesteinä, jolloin niillä on kyky koordinoitua metalleihin.^{44,95} Liuottimena

ioniset nesteet poikkeavat täysin perinteisistä liuottimista, sillä metalli-ionien siirtyminen vesifaasista ioniseen nesteeseen tapahtuu aivan eri mekanismeilla. Mahdollisia mekanismeja voivat olla esimerkiksi ionipariuutto, kationinvaihto tai näiden yhdistelmä. Perinteinen uutto edellyttää neutraalin ja hydrofobisen metallikompleksin muodostumista, mutta metallit voivat siirtyä ionisiin nesteisiin joko neutraaleina tai ionisina komplekseina. Varauksellisten yhdisteiden liukeneminen ionisiin nesteisiin on siis paljon monipuolisempaa, vaikka se ei olekaan spontaania.

Ionisen nesteen anionia voidaan modifioida hyvinkin spesifeihin käyttötarkoituksiin.²⁶ Ioniset nesteet ovat myös ympäristöystävällisiä ja myrkyttömiä liuottimia.^{45,95} Kaupallisesti saatavat ioniset nesteet ovat kuitenkin kalliita eivätkä riittävän puhtaita tyypillisiin laboratorioliuottimiin verrattuna. Itse syntetisoitavien ionisten nesteiden haittana voidaan myös pitää niiden korkeita kustannuksia ja uuton optimoinnin vaikeutta.^{41,44} Tällä hetkellä ionisten nesteiden käyttö metallien uutossa on vielä kaukana teollisuusskaalasta, sillä teollisuuskäyttöön paremmin sopivia jatkuvatoimisia uuttosysteemejä on tehty ionisilla nesteillä vasta hyvin vähän.

2.3.2 Samepisteuutto

Samepisteuutto (CPE) perustuu useimpien ionittomien tensidien kykyyn muodostaa misellejä vesiliuoksessa.²² Kun liuosta lämmitetään, se muuttuu sameaksi ns. samepistelämpötilassa. Tämän lämpötilan yläpuolella samaa liuos erottuu kahdeksi faasiksi. Ensimmäinen faasi sisältää hyvin pienen tilavuuden tensidejä. Toinen faasi on laimentunut vesifaasi. Mikä tahansa aines, joka sitoutuu miselliin, voidaan uuttaa ja konsentroida vesifaasista tensidifaasiin.²¹

Metallien samepisteuutto perustuu hydrofobisiin vuorovaikutuksiin liuenneen orgaanisen metallikompleksin ja ionittoman tensidin välillä.⁴⁷ Yhdisteet reagoivat ensin kelatoivan orgaanisen yhdisteen kanssa, jolloin muodostuu tensidifaasiin helposti uuttuvia hydrofobisia kelaatteja.²¹ Yleisesti käytetty tensidi on Triton X-114.^{10,22} Kompleksoivana yhdisteenä on käytetty mm. atsoväriaineita, 8-hydroksikinoliinia ja resorsinoliyhdisteitä. Uuton pH on yleensä neutraali (5–7)^{21,22,47} tai se voi olla selvästi emäksinen (10).¹⁰ Lopuksi metalleja

sisältävä tensidifaasi on liuotettava orgaaniseen liuottimeen sen suuren viskositeetin vuoksi ennen analyysia.

Menetelmän etuja ovat mm. hyvä uuttotehokkuus, helppokäyttöisyys, alhaiset kustannukset ja ympäristöystävällisyys.^{10,47} Menetelmä on turvallinen ja sillä voidaan uuttaa monta metallia samanaikaisesti.²¹ Perinteiseen neste-nesteuuttoon verrattuna saavutetaan erinomainen konsentroitokyky sekä pieni orgaanisten (myrkyllisten) liuottimien kulutus. Samepisteuutto soveltuu myös haastavillekin matriiseille. Esimerkiksi Borkowska-Burneckan työryhmä sovelsi samepisteuuttoa menestyksekkäästi metallinmäärittämiseen hyvin kalsiumrikkaista luukudos- ja dolomiittimatriiseista.¹⁰

Samepisteuuton käyttöä metallinmäärittämisessä rajoittaa muutama seikka. Muitakin hydrofobisia yhdisteitä kuin metalleja voi uuttaa tensidirikkaaseen faasiin, jolloin metallinmäärittäminen häiriintyy.⁴⁷ Yhdistäminen ICP-tekniikoihin voi olla hankalaa uutossa muodostuvien, plasman vakautta häiritsevien hiilipartikkelien sekä orgaanisen liuottimen vuoksi. Menetelmää on kuvailtu yksinkertaiseksi,^{10,21} mutta se sisältää lukuisia työvaiheita, kuten inkuboinnin, sentrifugoinnin, faasien erottamisen toisistaan ja tensidifaasin laimennoksen sekä mahdollisen yhdisteiden takaisinuoton vesiliuokseen.²² Kaikki nämä vaiheet vievät paljon aikaa, näytteitä ja reagensseja sekä voivat johtaa huonoon toistettavuuteen ja rikastusasteeseen, yhdisteiden menettämiseen tai kontaminaatioon.

2.3.3 Saostaminen

Kemiallinen saostaminen on yksi tehokkaimmista keinoista rikastaa raskasmetalleja vesiliuoksista pienillä pitoisuusalueilla.^{26,86} Menetelmässä näyteliuoksen pH säädetään selvästi emäksiseksi (tyypillisesti 7–11) esimerkiksi natriumhydroksidilla tai puskuriliuoksella, jotta metallista riippuen liukenemattomien hydroksidien mooliosuus on kuvan 1 (kappale 2.1) mukaisesti suurimmillaan.^{20,38,46} Liukenemattomien metallihydroksidien muodostuminen tehostuu, kun näyteliuokseen lisätään kuljettajametalli ja/tai sopiva epäorgaaninen tai orgaaninen saostaja. Kuljettajametallina on käytetty mm. kuparia, nikkeliä, alumiinia, magnesiumia ja indiumia. Metalleille sopivina saostajina on käytetty mm. alumiinihydroksidia ja mangaanidioksidia. Saostaminen voidaan tehdä myös ilman kuljettaja-alkuaainetta tai ilman kelatoivaa saostajaa.

Tekniikan päävaatimus on, että saostuma erottuu helposti matriisiliuoksesta.⁸⁶ Tämä voidaan tehdä suodattamalla, sentrifugoimalla tai pesemällä saostuma. Lisäksi on toivottavaa, että kuljettajametalli ja saostaja ovat puhtaita ja helposti saatavia yhdisteitä. Muodostunut saostuma liuotetaan happoon, jonka jälkeen näyte mahdollisesti laimennetaan ja analysoidaan.^{20,38}

Saostamisen etuna on sen yksinkertaisuus.^{20,26,38,86} Se sopii monille yhdisteille, jotka voidaan konsentroida ja eristää matriisista samanaikaisesti käyttämällä monia orgaanisia tai epäorgaanisia saostajia. Menetelmä on myös edullinen ja kuluttaa vain vähän orgaanisia liuottimia. Sillä saadaan tehokas konsentrointi ja lyhyt analyysiaika.⁹⁴ Analyysin herkkyys paranee ja saadaan hyvä rikastamiskerroin.

Metallinmäärityksen kannalta on parempi, jos saostaminen tapahtuu ilman kuljettavaa metallia, jotta tausta pysyy matalana ja kontaminaatoriski pienenee.³⁸ Tämä ei aina ole mahdollista. Joskus joudutaan myös odottamaan jopa yön yli täydellistä saostumista.⁸⁶ Menetelmä ei ole myöskään selektiivinen, sillä samaan aikaan saostuu useita metalleja.²⁰ Toisaalta esimerkiksi Mohammadi ym. osoittivat, että nikkelin(II), kuparin(II), kadmiumin(II) ja mangaanin(II) saostaminen onnistuu mm. raudan(III), sinkin(II) ja kromin(III) läsnäollessa pH:ssa 11 ilman, että matriisin metalleja saostui merkittäviä määriä.²⁰

2.3.4 Kiinteäfaasiuutto

Vuosituhanen vaihteesta alkaen kiinteäfaasiuutto (SPE) on ollut selvästi muita esikäsittelytekniikoita suositumpi menetelmä alkuaineanalytiikassa.^{28,37,68} Tästä tekniikasta on olemassa lukuisia variaatioita, joissa sorbenttimateriaali ja uuttoprosessi vaihtelevat.⁸⁵ Uuttoperiaate on kuitenkin kaikissa sama: metallit tai niiden johdannaiset pidättyvät kiinteään sorbenttiin, josta ne eluoidaan sopivalla liuottimella.⁶⁹ Uuttoprosessiin vaikuttavia olosuhteita – kuten pH:ta ja eluenteja – tarkastellaan kappaleessa 3. Erilaisia sorbentteja on valmistettu lukuisista synteettisistä ja luonnonmateriaaleista. Uusimpia kiinteäfaasiuutossa käytettyjä sorbenttimateriaaleja käsitellään kappaleessa 4. Matriisin häiriöt eivät pidäty sorbenttiin, jolloin saadaan puhtaampi näyte analyysia varten ja parempi herkkyys.

Kolonneihin asetettavat patruunat edustavat perinteistä ja ylivoimaisesti käytetyintä kiinteäfaasiuuttoa.⁶⁹ Kaupallisesti saatavien patruunoiden tilavuus vaihtelee 1–150 ml välillä. Tilavuudeltaan pienimmissä patruunoissa on tyypillisesti 10–4000 mg sorbenttia, kun taas isoimmissa sitä voi olla jopa 75 g.⁹⁶ Metallien uutossa käytetyt kaupalliset sorbentit voivat perustua esimerkiksi iminodiasetaatin kelatointikykyyn tai kationinvaihtoon mm. hydronium- tai natriumionin kanssa. Nestemäinen faasi kulkee patruunan läpi painovoiman, paineen, kaasun, vakuumin tai sentrifugin avulla.

Toinen yleisesti käytetty kiinteäfaasiuuton vaihtoehto on kiekot, joissa 4–15 mg uuttomateriaalia (perinteisesti modifioitua silikaa tai polystyreeni-divinyylibentseeniä, PS-DVB) on sidottu polytetrafluoroetyleenistä tai lasikuidusta valmistettuun membraaniin.⁶⁹ Kaupallisesti saatavat kiekot ovat halkaisijaltaan 4–96 mm. Kiekossa partikkelit ovat halkaisijaltaan yleensä keskimäärin 8 µm, kun patruunassa ne ovat 40 µm. Verrattuna kolonneihin, kiekolla saadaan nopeampi virtaus, suurempi kontaktipinta-ala sekä pienempi hukkatilavuus, sorbenttimäärä, liuotinkulutus ja tukkeutumisen riski.

Perinteisen kiinteäfaasiuuton etuja ovat mm. tehokas häiriöiden poisto, hyvät saannot, helppo muokattavuus, hyvä konsentroitokyky, vähäinen liuotinkulutus, alhaiset kustannukset, helppokäyttöisyys, automatisoinnin mahdollisuus ja uuttoon kuluva lyhyt aika.^{37,69,97} Lisäksi koko prosessin automatisointi on mahdollista. Toisin kuin neste-nesteuutossa, kiinteäfaasiuutossa ei ole tarpeen erottaa kahta faasia toisistaan. Tämä pienentää tilavuuksiin liittyviä virheitä, joka on suurin neste-nesteuuton virhe. Neste-nesteuuttoon verrattuna kiinteäfaasiuutossa ei ole myöskään ongelmia faasien sekoittumisessa tai erottumisessa.

Kiinteäfaasiuuton huonoja puolia ovat suuren paineen muodostuminen, kun kolonni pakataan nanosorbentilla.³⁷ Se ei myöskään sovi kovin hyvin biologisille näytteille, sillä näytemäärä ei ole usein riittävä.⁹⁴ Kun näytemäärä on pieni, samepisteuutto voi olla sopivampi lähestymistapa. Tutkittavien yhdisteiden saannot eivät aina ole ihanteellisia, ja metallien rikastaminen voi olla työlästä.⁸⁵

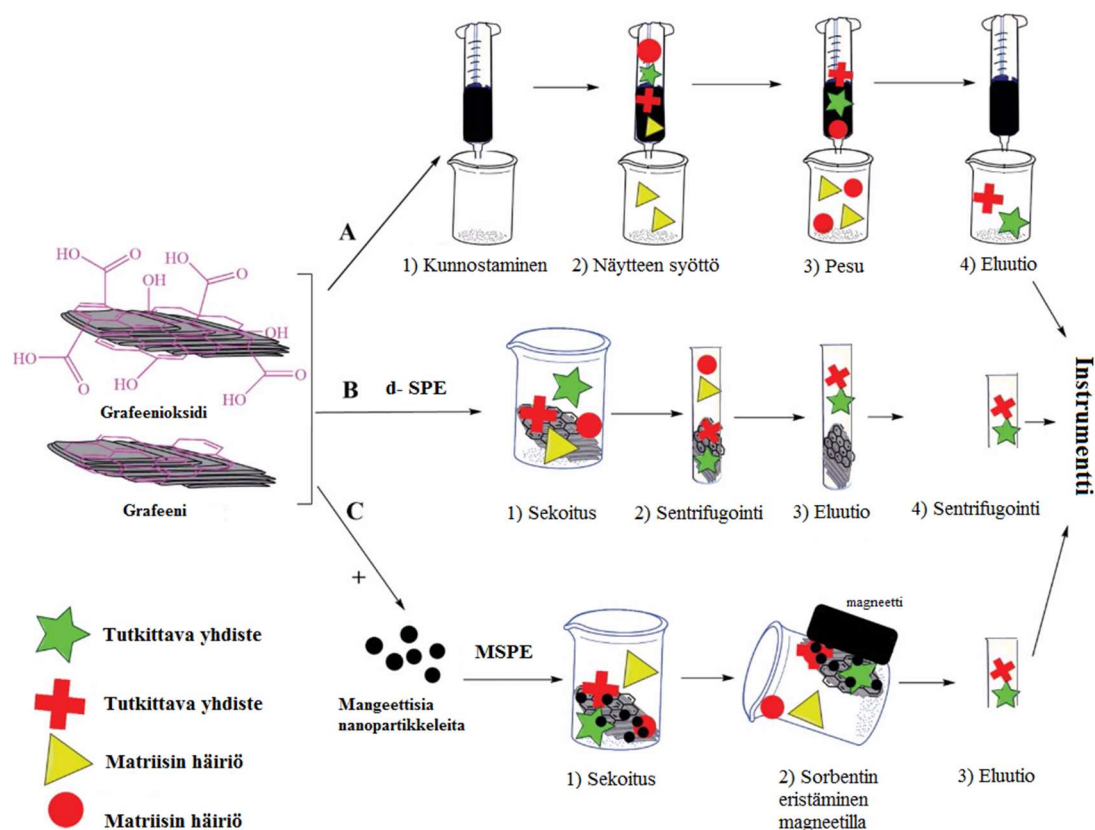
Dispersiivisessä kiinteäfaasiuutossa (d-SPE) sorbentti lisätään tutkittavia yhdisteitä sisältävään liuokseen tai suspensioon.⁶⁹ Yhdisteet ovat suorassa kontaktissa sorbentin kanssa, jolloin ne pidättyvät selektiivisesti sorbentin pintaan.⁸⁵ Retentiota tehostetaan

sekoittamalla. Kiinteä faasi erotetaan näyteliuksesta sentrifugoimalla tai suodattamalla, ja yhdisteet otetaan talteen sopivalla liuottimella.³⁷ Dispersiivisellä uutolla päästään kokonaan eroon esimerkiksi paineen muodostumisesta. Se vaatii kuitenkin melko suuren näytemäärän, mikä rajoittaa sen käyttöä biologisissa ja lääketieteellisissä analyyseissa.

Yksi dispersiivisen kiinteäfaasiuuton muoto on magneettinen kiinteäfaasiuutto (MSPE). Tässäkin menetelmässä tutkittavat yhdisteet pidäytyvät liuokseen jakautuneen sorbentin pintaan.^{69,85} Erotuksena tavalliseen dispersiiviseen uuttoon sorbentilla on magneettinen ydin, jonka ansiosta se voidaan erottaa liuoksesta helposti ulkoisen magneettikentän avulla. Uuttomekanismi ei perustu magneettisuuteen, sillä magneettikenttä tuodaan systeemiin vasta uuton jälkeen. Sorbentti pysyy koko uuton ajan samassa astiassa, jolloin kontaminaatoriski pienenee. Magneettisella kiinteäfaasiuutolla saavutetaan usein selvästi lyhyempi ja yksinkertaisempi uutto ja parempi selektiivisyys tutkittavia yhdisteitä kohtaan huomattavasti pienemmällä sorbenttimäärällä.⁹⁸ Magneettisen uuton suora liittäminen analyyttiseen instrumenttiin on kuitenkin toistaiseksi haastavaa.

Kolmen edellä mainitun kiinteäfaasiuuton periaatteet on esitetty kuvassa 2. Sorbenttina kuvassa on grafeeni/grafeenioksidi, jota käsitellään kappaleessa 4.4.1.

Viimeisimpiä saavutuksia metallianalytiikan saralla on onttokuitu-kiinteäfaasimikrouuton (HF-SPME) soveltaminen metallien uuttoon. HF-SPME perustuu yhdistetasapainon muodostumiseen näytteen ja stationäärifaasilla päällystetyn kuidun välille.⁷² Stationäärifaasi voi olla nestemäinen polymeeri, kiinteä sorbentti tai näiden yhdistelmä. Onttokuitu-kiinteäfaasimikrouutto yhdistää näytteenoton, uuton ja konsentroinnin yhdeksi vaiheeksi. Tästä on lukuisia etuja: alhaiset kustannukset, yksinkertainen käyttö, nopeus, hyvä selektiivisyys, pieni näytteen ja reagenssien kulutus ja helppo automatisointi. Tekniikkaan on olemassa useita erilaisia sopivia sorbenttimateriaaleja. Menetelmää on toistaiseksi käytetty metallien kiinteäfaasiuutossa vähemmän kuin kolonni- tai dispersiivistä uuttoa.



Kuva 2. Kolonniuuton (A), dispersiivisen kiinteäfaasiuuton (B) ja magneettisen kiinteäfaasiuuton (C) periaate.²⁷ Kuva muokattu suomenkieliseksi. Kuvaa käytetty julkaisijan luvalla, © 2016 Taylor & Francis.

3. KIINTEÄFAASIUUTTO

Kappaleessa 2.3.4 todettiin, että viime vuosina kiinteäfaasiuuttoa on sovellettu metallianalytiikkaan selvästi muita esikäsittelymenetelmiä enemmän.^{28,37,68} Tästä syystä tekniikkaa käsitellään tarkemmin tässä kappaleessa.

Kiinteäfaasiuuton soveltuvuus metallinmääritykseen riippuu ennen kaikkea kiinteän faasin eli sorbentin, ominaisuuksista.⁹⁴ Sorbentin on oltava selektiivinen, jolloin sorbentti uuttaa vain haluttuja yhdisteitä. Kapasiteetiltaan hyvä sorbentti kykenee uuttamaan liuosta, joka sisältää paljon tutkittavaa yhdistettä. Uuttoprosessin aikana ei saa muodostua emulsioita tai muita uuttoa häiritseviä tapahtumia, jotta yhdisteet saadaan varmasti talteen hyvällä saannolla.

Myös nestemäisellä näytteellä eli liuottimella, matriisilla ja tutkittavalla yhdisteellä on tärkeä rooli kiinteäfaasiuutossa. Liuotin ei saa syövyttää sorbenttia tai muuten reagoida sorbentin kanssa, ellei se ole erikseen toivottavaa (esim. ioninvaihto).⁹⁴ Tutkittavien yhdisteiden tulisi sitoutua mieluummin sorbenttiin kuin pysyä vapaina liuoksessa. Yhdisteiden pitoisuus, poolisuus, liukoisuus ja matriisin kompleksisuus vaikuttavat yhdisteen ja sorbentin välisiin vuorovaikutuksiin.⁸⁵

Kappaleessa 3.1 tarkastellaan adsorptioon liittyviä sorbentin ja yhdisteiden välisiä vuorovaikutuksia eri funktionaalisten ryhmien kanssa. Kappaleessa 3.2 käsitellään uuttotehokkuuteen ja selektiivisyyteen vaikuttavia tekijöitä, joita ovat mm. sorbentin pinnan ominaisuudet ja uutto-olosuhteet kuten näyteliuoksen pH, eluentti ja matriisin yhdisteet.

3.1 Adsorptiomekanismit

Tutkittavien yhdisteiden retentio sorbenttiin riippuu sorbentin luonteesta.⁸⁶ Yksi tunnettu adsorptiomekanismi metallien kiinteäfaasiuutossa on kelatointi eli stabiilin metallikompleksin muodostuminen sorbentin ja metalli-ionin välille.¹⁶ Useat orgaaniset ligandit kykenevät kelatoimaan metalleja. Käytetyimpiä kiinteitä faaseja metalli-ionien uutossa ovat ne materiaalit, joihin on liitetty emäksisen reaktion kautta happea, rikkiä, typpeä tai fosforia sisältäviä funktionaalisia ryhmiä, kuten amiini-, karboksyyli-, karbonyyli-, hydroksyyli-, atso-, fosforyyli- tai tioliryhmiä.^{18,94,97}

Metallin sitoutuminen kelatoivaan yhdisteeseen riippuu useista tekijöistä: metalli-ionin luonteesta, varauksesta ja koosta; ligandin luovuttaja-atomin (O, N, P ja S) luonteesta; puskuriolosuhteista, jotka suosivat tiettyjen metallien sitoutumista, sekä kiinteän faasin luonteesta (esim. polymeerin ristisidosten määrästä).^{18,86} Kompleksin muodostuessa funktionaalisista ryhmistä voi vapautua protoneja.³⁷ Mitä suurempi metallikonsentraatio on, sitä enemmän protoneja vapautuu metallien sitoutumiskohdista, ja sitä enemmän liuoksen pH laskee. Karboksyyli- ja fenoliryhmä ovat tärkeimmät ryhmät, jotka osallistuvat adsorptioon protoninvaihdon kautta.⁹⁴

Kelatoivan funktionaalisen ryhmän käyttöön uutossa on kaksi lähestymistapaa. Kelatoiva ryhmä voidaan lisätä suoraan sorbenttiin, jolloin on kolme vaihtoehtoa.⁸⁶ Ensimmäinen vaihtoehto on syntetisoida kokonaan uusi sorbenttimateriaali, joka sisältää halutun ligandin.

Toisessa vaihtoehdossa ligandi sidotaan kemiallisesti olemassa olevaan sorbentin pintaan. Kolmannessa vaihtoehdossa ligandi sidotaan sorbentin pintaan fysikaalisten vuorovaikutusten avulla, jolloin muutos ei ole pysyvä. Käytännössä fysikaalinen modifiointi on yksinkertaisin toteuttaa. Sen heikkous on kuitenkin kelatoivan ligandin mahdollisuus huuhtoutua sorbentista näytteensyötön tai eluution aikana, jolloin sorbentin käyttöikä lyhenee.⁹⁴ Kappaleessa 3.2.2 käsitellään pH:n vaikutusta sorbentin pinnan varaukseen ja edelleen sorbentin adsorptiotehokkuuteen.

Yksi tehokkaimmista ja monipuolisimmista kelatoivista yhdisteistä perustuu erilaisen tukimateriaalin pinnan modifioimiseen Schiffin emäksellä.^{39,66,99} Schiffin emäkset ovat imiinejä tai atsometiinejä, jotka ovat muotoa $R_1R_2C=NR_3$.⁸⁸ Yhdisteessä R_3 on fenyyli- tai alkyyliryhmä, joka tekee Schiffin emäksestä stabiilin imiinin. Nämä ligandit ovat hyvin tunnettuja niiden imiiniyhmän kyvystä vangita ja kompleksoida metalli-ioneja reaktiiviseen keskukseen. Schiffin emäksien kelatointikyky perustuu myös imiiniyhmän lähellä olevaan reaktiiviseen hydroksyyliin, jolloin raskasmetallien ja siirtymämetallien kompleksointi on kvantitatiivista. Varsinkin polymeereja on modifioitu Schiffin emäksellä (kappale 4.3.2).

Toinen lähestymistapa on lisätä kelatoivaa ligandia suoraan näytteeseen, jolloin neutraalit metallikompleksit muodostuvat ennen kiinteäfaasiuuttoa.⁸⁶ Kuten neste-nesteuutossa (kappale 2.3.1), liuoksen pH vaikuttaa kompleksin muodostumiseen: hyvin happamissa olosuhteissa ligandi protonoituu ja hyvin emäksisissä oloissa muodostuu kelatointia estäviä metallihydroksideja.⁶⁷ Lievästi happamat tai lievästi emäksiset olosuhteet soveltuvat yleensä kelatointiin. Kiinteänä faasina käytetään tällöin poolitonta sorbenttia – kuten C_{18} -silikaa – sekä eluointiin orgaanista liuotinta, kuten metanolia tai asetonitriliä.

Jos metallikompleksi on muodostunut liuoksessa ennen kiinteäfaasiuuttoa, retentiomekanismi on adsorptio.^{28,86} Adsorptiota voi esiintyä myös kelatoinnin rinnalla. Tällöin kompleksin ja sorbentin välillä esiintyy ei-kovalenttisia vuorovaikutuksia, kuten hydrofobisia, sähköstaattisia, van der Waalsin, dipoli-dipoli-, π - π - ja ionisia vuorovaikutuksia sekä vetysidoksia ja dispersiovoimia.^{27,37,85,94} Myös ioninvaihto on yksi mahdollinen retentiomekanismi. Stabiilimpia vuorovaikutuksia, kuten kemiallista sidosta ei käytetä uutossa sen irreversibiiliyden takia.

Huukoissa sorbenteissa adsorptiomekanismi voi perustua kompleksin muodostamisen lisäksi kokoeksklusion.⁹⁴ Sorbentin ontot rakenteet, joissa on eri kokoisia huokosia, tarjoavat erinomaisia sorbentin pinta-alaa kasvattavia kuljetusreittejä.¹⁶ Huokosen sisään mahtuvat vain tietyn kokoiset yhdisteet, kun taas isot matriisin molekyylit eluoituvat sorbenttirakoihin ja huuhtoutuvat pois. Pienet yhdisteet pidättyvät uuttoprosessissa huokosiin, tai ne voivat helposti diffundoitua tunneleita pitkin uusiin komplekseja muodostaviin reaktipaikkoihin. Huokoisuudesta johtuen sorbentti voi siis muodostaa odottamattoman ja stoikiometriasta poikkeavan kompleksin.⁸⁶

3.2 Uuttotehokkuuteen ja selektiivisyyteen vaikuttavat tekijät

Uutto-olosuhteet kannattaa optimoida, jotta saavutetaan paras mahdollinen herkkyys ja yhdisteiden hyvät saannot.^{13,100} Suurimmassa osassa tämän työn julkaisuja vain yhtä muuttujaa säädettiin kerrallaan ("one variable at a time", OVAT).²³ Tällä lähestymistavalla ei voida valita muuttujia, joilla on suurin vaikutus signaalin vasteeseen eikä huomioida muuttujien mahdollista riippuvuutta toisistaan.

Nykyisin yhä enemmän käytetään erilaisia koesuunnittelumenetelmiä – kuten CCD-menetelmää ("central composite design") – joissa analysoidaan useita muuttujia samanaikaisesti.^{23,72,101} Koesuunnittelu mahdollistaa, että voidaan tutkia samaan aikaan useita uuttoon vaikuttavia muuttujia ja niiden välisiä vuorovaikutuksia. Voidaan myös kehittää malleja, joilla arvioidaan näiden muuttujien merkitystä uuttotehokkuuteen ja tilastollista merkitsevyyttä. Monimuuttujamenetelmä mahdollistaa samanaikaisten muutosten tekemisen kaikkiin muuttujiin, jolloin reagensseja ja aikaa ei kulu yhtä paljon kuin optimoitaessa yhtä uuttoparametria kerrallaan.

3.2.1 Sorbentti

Sorbenttimateriaalin valinnalla voidaan vaikuttaa eniten uuttotehokkuuteen ja selektiivisyyteen.^{18,69,85} Ideaaliselta sorbenttimateriaalilta edellytetään monia ominaisuuksia.³⁷ Hyvällä sorbenttimateriaalilla saadaan hyvät saannot, hyvä herkkyys, suuri metallien rikastusaste ja vähemmän häiriöitä.²⁷ Materiaalin on oltava huokoinen, jolloin sillä

on suuri sitomispinta-ala.⁹⁷ Huokoskoon ja huokostilavuuden tulisi olla mahdollisimman suuria, jotta metallien sitomiskyky on mahdollisimman hyvä.¹⁰² Pinnan funktionaalisten ryhmien määrä on kuitenkin sorbentin pinta-alan suuruutta tärkeämpi tekijä uutossa.⁶⁵ Materiaalin pinnassa tapahtuvan adsorption on oltava nopeaa, selektiivistä ja reversiibeliä. Lisäksi sorbentin on oltava puhdas sekä kemiallisesti ja mekaanisesti kestävä.

Suunniteltaessa selektiivistä sorbenttia metalli-ionien konsentroidiin on otettava huomioon kiinteän faasin pintaan kemiallisesti tai fysikaalisesti sidotun ligandin rakenne, ligandin luovuttaja-atomin luonne (O, N, P ja S), funktionaalisten ryhmien sijoittuminen kiinteän faasimateriaalin pintaan ja muodostuneen kompleksin steeriset vaatimukset.^{17,39,97} Ligandin kompleksointikykyyn voidaan vaikuttaa mm. pH:n ja eluentin valinnalla (kappaleet 3.2.2 ja 3.2.4).

Sorbentin määrä on tärkeää, jos halutaan luoda toistettavat ja tehokkaat uutto-olosuhteet kvantitatiivisilla saannoilla.^{17,103} Jos sorbenttia on liikaa suhteessa näytemäärään, saanto pienenee, koska eluentin määrä on riittämätön tai adsorboituneiden metalli-ionien stoikiometria tai luonne muuttuu.^{97,99} Myöskään taloudellisesta näkökulmasta katsoen sorbenttia ei kannata käyttää esikäsittelyyn liikaa. Jos sorbenttia on liian vähän, ei ole tarpeeksi reaktiivisia keskuksia sitomaan metalleja, jolloin saanto heikkenee.

Käytettävän sorbentin määrä uutossa riippuu materiaalin adsorptiokapasiteetista.¹² Adsorptiokapasiteetilla tarkoitetaan pidättyneen yhdisteen maksimimäärää 1 g:ssa sorbenttia, ja se ilmoitetaan useimmiten yksikössä mg yhdistettä / g sorbenttia. Adsorptiokapasiteetti on tärkeä sorbenttia kuvaava parametri, sillä se määrittää kuinka paljon sorbenttia tarvitaan yhdisteen kvantitatiiviseen rikastamiseen liuoksesta.^{13,16} Adsorptiokapasiteetin voi laskea erikseen kullekin yhdisteelle esimerkiksi yhtälön 4 avulla.^{3,4,66,97,99,101,104,105}

$$q_e = (c_0 - c_t) \cdot \frac{V}{m} \quad (4)$$

Yhtälössä 4 q_e on adsorboituneiden ionien määrä tasapainossa 1 g hartsia kohti (mg/g), c_0 lähtökonsentraatio (mg/L), c_t konsentraatio ajan t jälkeen (mg/L), V liuoksen lähtötilavuus

(L) ja m sorbentin massa (g). Kappaleessa 4 käsiteltävien uusien sorbenttimateriaalien adsorptiokapasiteetteja on esitetty taulukoissa 2–11.

Adsorptiokapasiteetti voidaan määrittää kvantitatiivisesti myös useiden erilaisten adsorptioisotermien avulla.^{12,37} Yleisimmin käytetyt adsorptioisotermit ovat Langmuirin ja Freundlichin isotermit.^{4–7,17,19,106} Langmuirin isotermi olettaa sorbentin pinnan olevan homogeeninen. Lisäksi mallissa adsorboiduilla yhdisteillä on yhtä suuret adsorptioenergiat eikä adsorboitujen yhdisteiden kesken ole vuorovaikutuksia. Freundlichin isotermi sopii monikerroksiseen adsorptioon sorbenteille, joiden pinta on epähomogeeninen. Langmuirin isotermiä kuvaa yhtälö 5 ja Freundlichin isotermiä yhtälö 6.^{5,6,16}

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}b} + \frac{c_e}{q_{max}} \quad (5)$$

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log c_e \quad (6)$$

Yhtälöissä 5 ja 6 q_e on adsorboituneiden ionien määrä tasapainossa 1 g hartsia kohti (mg/g) ja c_e tasapainokonsentraatio (mg/L).^{6,12,16} Yhtälössä 5 q_{max} ja b ovat Langmuirin vakiota, jotka kuvaavat maksimiadsorptiota yhdessä kerroksessa (mg/g) ja adsorptioenergiaa (L/mg). Koska yhtälö on muodoltaan suoran yhtälö, saadaan adsorptiokapasiteetti määritettyä kulmakertoimesta. Yhtälössä 6 k_f on adsorptiokapasiteettivakio (mg/g) ja $\frac{1}{n}$ kuvaa adsorptiointensiteettiä.

Sorbenttimateriaaliin liittyy olennaisesti myös sen uudelleenkäytettävyys. Kustannusten kannalta on parempi, mitä useammin sorbenttia voidaan käyttää adsorptiokapasiteetin heikkenemättä. Ajan myötä sorbenttimateriaali kuitenkin menettää adsorptiokapasiteettiaan. Tämä johtuu desorptioon käytettyjen vahvojen liuottimien adsorptiokohtia tuhoavasta vaikutuksesta tai vajaasta desorptiosta.⁵ Kummatkin mekanismit johtavat sitoutumiskohtien vähenemiseen. Yleensä sorbenttia voidaan käyttää ainakin 5–20 kertaa adsorptiokapasiteetin heikkenemättä.^{15,66,105,107} Joissain julkaisuissa sorbenttia on voitu regeneroida jopa 50–75 kertaa.^{13,72}

3.2.2 pH

Liuoksen pH on yksi kriittisimmistä adsorptiotehokkuuteen vaikuttavista uuttoparametreista,^{4,39,108} minkä takia se optimoidaan yleensä ensin.^{25,66,109} Liuoksen pH vaikuttaa suoraan sekä sorbenttimateriaaliin että tutkittaviin yhdisteisiin muuttamalla sorbentin pinnan ja metalli-ionien varauksia.^{14,27,28,65,99} Tällä on suora yhteys metalli-ionien adsorptioon ja edelleen saantoon.^{13,110,111} Sopiva pH edistää yhdisteiden sitoutumista, mutta myös vähentää häiriöiden vaikutusta.⁷⁶ Mikäli sorbentti sietää laajaa pH-aluetta hajoamatta, voidaan samalla sorbentilla käsitellä useita pH-arvoltaan erilaisia näytteitä ilman erillistä pH:n säätöä.¹ Tällä saavutetaan taloudellisia ja ympäristöä säästäviä vaikutuksia.

Sorbentin pinnan varaus on erilainen happamassa ja emäksisessä liuoksessa.^{16,25,28} On olemassa pH-arvo – ns. nollapistevaraus $pH_{(PZC)}$ – jossa pinnan nettovaraus on nolla.⁶⁵ Kun liuoksen pH on yli tämän arvon, pinnan kelatoivien ryhmien negatiivinen varaus tarjoaa suotuisat olosuhteet metallikompleksin muodostamiseen.^{14,17,105} Yleisesti ottaen pH:n on oltava yli 6, jotta metalli-ionien adsorptiota voi tapahtua. Hyvin happamassa pH:ssa metalli-ionien sitoutuminen on heikkoa. Tämä johtuu happaman liuoksen sisältämistä protoneista, jotka sitoutuvat sorbentin kelatoiviin kohtiin.^{1,4,16,40,65,66,97,99,105} Esimerkiksi harvinaisten maametallien kohdalla pidäytyminen voi tapahtua alhaisemmassakin pH:ssa kuin 6.

Metallit muodostavat negatiivisesti varattuja oksianioneita pH:n lähestyessä tai ylittäessä 7.⁶⁴ Esimerkiksi kromin(IV) hallitsevat mooliosuudet ovat $HCrO_4^-$, kun pH on alle 6, ja CrO_4^{2-} , kun pH on yli 7.¹⁴ Tällöin esiintyy enemmän repulsiota negatiivisesti varautuneen sorbentin kanssa. On myös esitetty, että yli 7:n pH:ssa liuoksessa esiintyvät hydroksyyli-ryhmät kilpailevat retentiopaikoista oksianionien kanssa.⁵

Emäksisen liuoksen sisältämät hydroksidi-ionit voivat kompleksoida ja saostaa metalli-ioneja (kappaleet 2.1 ja 2.3.3).^{16,25,66,97} Teoriassa yli pH-arvossa 6–8 suuri osa metalleista alkaa muodostaa hydroksideja $M(OH)_n$ tai $M(OH)^+$.^{1,15,17,65,99} Käytännössä muodostuvat metallihydroksidit eivät välttämättä ole stabiileja, ja täydelliseen saostumiseen saattaa kulua aikaa jopa satoja tunteja.²⁷ Esimerkiksi Pyrzyńska & Bystrzejewski totesivat tutkimuksessaan, että koboltti alkaa saostua pH:ssa 8,32, mutta vasta pH:ssa 9 saostuminen saattaa vähäisissä määrin heikentää saantoja.⁶⁵ Turan ym. havaitsivat työssään mangaanin saostuvan jo pH:ssa 5.¹¹²

Optimaalinen pH riippuu siis sorbentin materiaalista ja varauksesta, mutta myös tutkittavista yhdisteistä. Kullakin metallilla on erilainen kuvan 1 (kappale 2.1) mukainen mooliosuuskuvaaja, jolloin metallinmäärittystä häiritsevien hydroksidien muodostus tapahtuu eri pH-arvoissa. Tästä syystä uuttoon parhaiten sopiva pH on aina arvioitava tapauskohtaisesti, ja se voidaan valita niinkin laajan skaalan kuin 2–12 väliltä.¹² Optimaaliset pH:t asettuivat 16:ssa erilaisia sorbentteja käyttäneessä tutkimuksessa 3,5–9 välille.^{5,7,8,13–17,23,25,40,72,100,107,113,114}

3.2.3 Näytetilavuus

Johdannossa kerrottiin, että metalleja esiintyy ympäristön erilaisissa näytteissä yleensä analyttisten laitteiden toteamisrajoja alhaisempina pitoisuuksina. Näytemäärällä on suora yhteys rikastusasteeseen.^{12,13,25,76,110} Kiinteäfaasiuutolla on mahdollista konsentroida näytteitä, jos näytetilavuus on iso ja eluentin tilavuus suhteessa huomattavasti pienempi.^{39,107,108} Esimerkiksi Hassanin ym. tutkimuksessa metallipitoisuuksia pystyttiin kasvattamaan jopa 450-kertaisesti uuttamalla 450 ml näytettä ja eluoimalla yhdisteet 1 ml:lla eluenttia.²⁵

Suuri näytetilavuus kuitenkin pidentää uuttoon kuluvaa aikaa, mikä ei yleensä ole analyttiseltä tekniikalta toivottavaa.³⁹ Uuttoon kuluvan ajan ja konsentrintikyvyn välillä onkin usein tehtävä kompromissi. Lisäksi esimerkiksi biologisten näytteiden kohdalla ei ole saatavilla satoja millilitroja näytettä. Tällöin sopivampi lähestymistapa on esimerkiksi onttokuitu-kiinteäfaasimikrouutto, johon tarvittava näytemäärä on vähäinen (kappale 2.3.4).⁷²

3.2.4 Eluentti

Kiinteäfaasiuutossa sorbentin ja tutkittavan yhdisteen välille muodostunut metallikompleksi voidaan purkaa sopivalla eluentilla. Metallionien kvantitatiivinen desportio riippuu ennen kaikkea eluentista ja sen pitoisuudesta.⁴⁰ Käytettävällä liuottimella tulisi olla tarpeeksi hyvä eluutiovoimakkuus, jotta se kykenee eluoimaan pienen määrän yhdisteitä sorbentin pinnalta kvantitatiivisesti.^{85,99} Eluentin pieni tilavuus suhteessa näytetilavuuteen mahdollistaa

metallien suuren rikastusasteen ja konsentroidin.^{1,18,25,108} Mitä pienempi eluentin konsentraatio on, sitä alhaisempi taustasignaali saadaan. Eluentin tilavuuden ja pitoisuuden optimointi johtaa myös kustannussäästöihin.

Kapleessa 3.2.2 kuvailtiin $pH_{(PZC)}$ -arvon merkitystä adsorptiotehokkuuteen. Alle $pH_{(PZC)}$ -arvossa sorbentin pinnan protonointi johtaa metalli-ionien desorptioon repulsion takia.^{1,14,25,28,97,105} Tätä hyödynnetään adsorboituneiden metalli-ionien eluointiin käytettävän eluentin valinnassa. Yhdisteiden eluomiseen käytetään selvästi hapanta eluenttia (pH alle 2).⁷⁶ Yleisimmin käytetty eluentti on typpihappo.³⁹ Typpihapolla on hapettava ja vahvemmin liuottava vaikutus kuin esimerkiksi etikka- ja suolahapolla, jolloin eluutiotehokkuus on parempi.^{13,17} Typpihappo ei saa olla kuitenkaan liian väkevää, jotta sorbentin käyttöikä ei laske.

Toisaalta käytettävä analyysimenetelmä voi vaikuttaa eluentin valintaan. Esimerkiksi ICP-tekniikoilla suolahappo on typpihappoa huonompi valinta muodostuvien mittausherkkyyttä häiritsevien kloridien takia.^{25,105} Eluentti vaikuttaa myös FAAS-menetelmän liekin atomisointitehokkuuteen.⁴⁰ Orgaanisten eluenttien käyttö on rajallista AAS- ja ICP-MS-tekniikoissa.^{17,47}

3.2.5 Näytteen ja eluentin virtausnopeudet

Kapleessa 2.3.4 kerrottiin, että yleisimmin kiinteäfaasiutto toteutetaan kolonnissa. Tällöin on erittäin tärkeää säätää näytteen ja eluentin virtausnopeudet kolonnin läpi, jotta varmistetaan tutkittavien yhdisteiden kvantitatiivinen adsorptio.^{1,103}

Optimaalinen näytteen virtausnopeus kolonnin läpi on sellainen, että vähintään 98 % metalleista pidättyy sorbenttiin.¹⁵ Tarpeeksi hitaalla näytteen virtausnopeudella yhdisteiden ja sorbentin välisiin vuorovaikutuksiin jää tarpeeksi aikaa.^{12,18,39} Toisaalta näyteliuoksen virtausnopeuden kolonnin läpi tulisi olla tarpeeksi nopea, jotta kiinteäfaasiuttoon ei kulu paljon aikaa.^{76,109,115} Suurempi näytteen virtausnopeus ja suuri pidättyminen on tärkeää näytteen konsentroidin kannalta, sillä silloin saadaan paras konsentroidi lyhyimmässä mahdollisessa ajassa.

Eluentin virtausnopeuden pitää olla tarpeeksi hidas, jotta se ehtii purkamaan metallien ja sorbentin väliset vuorovaikutukset.^{12,40} Eluentin virtausnopeus vaikuttaa erityisesti saantoon,^{18,103,110} mutta näytevirtauksen lailla koko analyysin keston.¹¹⁵ Mikäli kiinteäfaasiuutto on yhdistetty suoraan analyysimenetelmään, eluentin tulee virrata yhtä nopeasti kuin esimerkiksi FAAS:n ja ICP-tekniikoiden sumutin kykenee vastaanottamaan sitä.

3.2.6 Matriisin yhdisteet

Eri matriisin ionit voivat aiheuttaa positiivisia tai negatiivisia vaikutuksia signaaleihin.¹⁰⁰ Hyvä selektiivisyys ja tehokas adsorptio on vaikea saavuttaa esimerkiksi luonnon vesistä, sillä niissä esiintyy paljon kilpailevia ioneja.¹¹¹ Jotta kiinteäfaasiuuttoa voidaan soveltaa näytteeseen, matriisin vaikutukset on arvioitava oikeilla näytteillä optimoiduissa olosuhteissa.¹ Tämä tapahtuu lisäämällä tunnettu määrä matriisin yhdistettä näyteliuokseen.¹² Tutkimalla matriisin yhdisteiden vaikutusta uuttoprosessiin arvioidaan menetelmän selektiivisyyttä ja käytettävyyttä yhdisteille.¹⁷

Mikäli matriisin yhdisteet häiritsevät uuttoa, ne vaikuttavat saantoon.¹⁸ Yleisenä matriisin yhdisteen toleranssirajana on pidetty pitoisuutta, joka aiheuttaa maksimissaan 5 % poikkeamaa signaalissa.^{8,13,15–17,40,97,99,103,109,107,110} Muitakin hyväksyttäviä rajoja on, kuten saannon pysyminen 85–115 % välillä ICP-MS:aa käytettäessä.^{76,105}

Liuoksessa samanaikaisesti esiintyvät ionit voivat häiritä uuttoa pääasiassa kolmella tavalla.⁹⁷ Ensinnäkin ne voivat kilpailla tutkittavien yhdisteiden kanssa sorbentin sitoutumiskohdista. Tällaisia yhdisteitä ovat mm. luonnonvesissä runsaasti esiintyvät kalsium-, magnesium-, natrium- ja kalium-ionit tai mikä tahansa muu metalli-ioni kuin tutkittava yhdiste.^{7,8,12–17,18,23,39,40,97,99,107–111,113} Jos määritetään useaa yhdistettä yhtä aikaa, voidaan myös selvittää, häiritsevätkö ne toistensa uuttoa.

Toinen uuttoa häiritsevä mekanismi on matriisin ionien kyvyssä kompleksoida tutkittavia yhdisteitä, jolloin metalli-ionin ja sorbentin väliset vuorovaikutukset heikkenevät.^{14,97} Metalleja kompleksoivia ioneja ovat esimerkiksi kloridi, nitraatti, sulfaatti, fosfaatti, karbonaatti ja oksalaatti.^{8,12,13,15–18,39,40,107,108,110,111} Varsinkin luonnonvesien analyysissa yleisesti määritettyjä matriisin yhdisteitä ovat metalleja kompleksoivat humushapot.^{7,14}

Kolmas häiritsevä mekanismi heikentää metallinmäärityksen tarkkuutta, sillä matriisin yhdisteet voivat aiheuttaa suurta taustaa.⁹⁷ Esimerkiksi Daşbaşı ym. 2015 määrittivät lyijyä(II) ja kadmiumia (II) luonnonvesistä FAAS-menetelmällä pitoisuusalueella 0,5–2,5 mg/L.⁸ Natriumin pitoisuus näytematriisissa sai olla jopa 20 000 mg/L ilman lyijy- ja kadmiumsignaalin heikkenemistä. Samassa julkaisussa kalsiumia(II) ja sulfaattia sai olla korkeintaan 1000 mg/L ja metalleista mm. kuparia(II), nikkeliä(II) ja rautaa(III) korkeintaan 10 mg/L. Tun työryhmän tutkimuksessa magnesiumin(II) läsnäolo heikensi saantoa, jos sitä oli 500-kertainen ylimäärä tutkittavan yhdisteen pitoisuuteen nähden.¹⁰⁹

3.2.7 Fysikaaliset modifikaatiot

Jos käytetään kappaleessa 3.1 kuvattua sorbentin pinnan fysikaalista muokkaamista eli immobilisointia kelatoivalla ligandilla, on sen määrällä suuri vaikutus saantoon kiinteäfaasiuutossa.¹¹⁰ Sama pätee myös silloin, kun metallit uutetaan neutraaleina komplekseina.^{115,116} Tämä johtuu tietenkin siitä, että teoriassa suurempi määrä ligandia tarkoittaa suurempaa määrää metalleja kelatoivia kohtia.^{14,16}

Ensin saanto paranee, kun ligandia lisätään sorbentin pintaan enemmän.^{16,17,97} Jossain vaiheessa kuitenkin saavutetaan ligandin määrän maksimiarvo. Tällä ligandin määrällä tutkittavien yhdisteiden erotus tai konsentrointi on tarpeeksi hyvää, sillä metallien pitoisuudet näytteissä ovat pieniä. Tietyn ligandilisäyksen jälkeen yhdisteiden adsorptiotehokkuus ei enää parane. Liian suurella ligandimäärällä saanto heikkenee, sillä sorbenttimateriaaliin muodostuu retentiota häiritseviä varauksia.

3.2.8 Dispersiivisen uuton parametrit

Dispersiivisen ja magneettisen kiinteäfaasiuuton optimointiin pätevät samat lainalaisuudet kuin perinteiseen kiinteäfaasiuuttoon. Myös dispersiivisessä uutossa valitaan sopiva sorbenttimateriaali sekä säädetään pH, näytetilavuus ja eluentti optimaalisiksi sekä matriisin häiriöt mahdollisimman pieniksi.^{16,105,107}

Perinteisestä kiinteäfaasiuutosta poiketen dispersiivisessä uutossa tärkeä säädettävä parametri on sorbentin ja näyteliuoksen kontaktiaika.^{5,14,16,105,107,108} Riittävällä kontaktiajalla metallien adsorptio sorbenttiin on maksimaalista. Tästä seuraa hyvät saannot. Usein uuton alussa metalli-ionien pidäytyminen sorbenttiin on nopeampaa, mutta tahti hidastuu myöhemmin. Radi ym. huomasivat uuttaessaan useita metalleja vesiliuoksesta, että jo 15 minuutin sekoitusajan jälkeen metallien adsorptio oli 100 %.⁶⁶ Pidempi kontaktiaika ei johtanut parempiin saantoihin; päinvastoin metalleja alkoi liueta uudestaan liuokseen.

Dispersiivisessä uutossa huomioidaan ehkä hieman tavallista kiinteäfaasiuuttoa useammin uuttolämpötila, sillä se vaikuttaa molekyylien ja ionien liikkuvuuteen liuoksessa.⁵ Hyvä adsorptio edellyttää metalli-ionien hyvää liikkuvuutta, jotta ne voivat vuorovaikuttaa sorbentin kanssa. Lämpötilan nostaminen voi parantaa adsorptiokapasiteetteja.¹⁶ Kustannusmielessä lämpötilaa ei kuitenkaan kannalta nostaa, jos parannus ei ole huomattava.

4. UUDET SORBENTTIMATERIAALIT KIINTEÄÄ FAASIA KÄYTTÄVISSÄ UUTTOTEKNIKOISSA

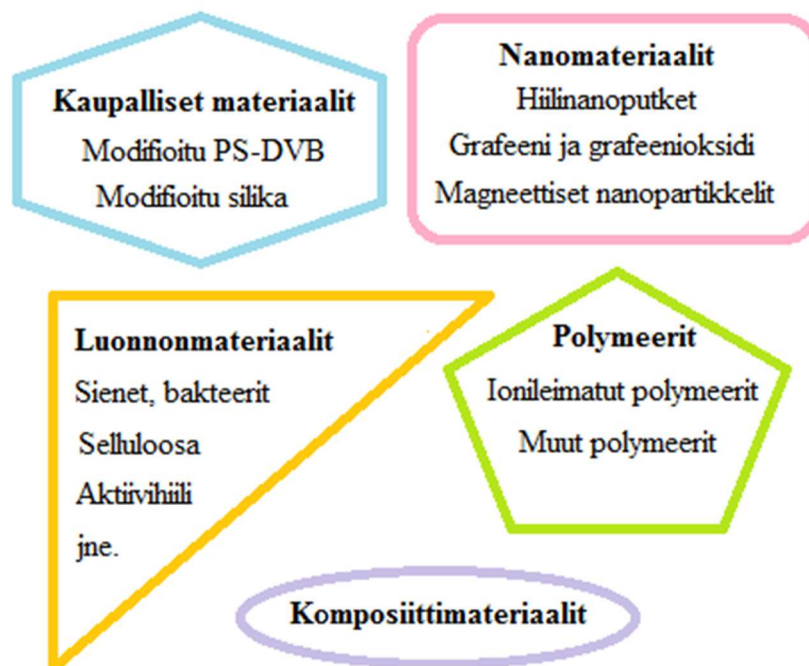
Viime vuosina on tehty merkittäviä ponnistuksia uusien sorbenttimateriaalien kehityksen ja karakterisoinnin eteen.⁶⁸ Pyrkimyksenä on ennen kaikkea parantaa kohdeyhdisteiden selektiivisyyttä ja spesifisyyttä. Tämä on saavutettavissa esimerkiksi sorbentin huokos- ja partikkelikokoa sekä morfologiaa parantamalla.⁴⁰ Sorbenttimateriaalilta toivotaan parempaa kemiallista, fysikaalista, mekaanista ja termistä kestävyyttä sekä suurempaa adsorptiokapasiteettia.⁶⁹ Suuremmasta adsorptiokapasiteetista seuraa teoriassa analyysin parempi herkkyys ja alhaisemmat toteamisrajat, mutta tätä ei voida allekirjoittaa tämän työn julkaisujen puitteissa. Sorbenttimateriaalien karakterisoinnissa käytetään lukuisia erilaisia tekniikoita mm. partikkelin muodon ja koon tarkistamiseksi. Materiaalin karakterisointimenetelmiä käsitellään kappaleessa 4.1.

Vuonna 2003 sorbenttimateriaalit jaettiin kolmeen ryhmään: epäorgaanisiin oksideihin, alhaisen spesifisyyden omaaviin sorbentteihin ja yhdiste- tai luokkaspesifisiin sorbentteihin.^{68,69} Ensimmäiseen ryhmään kuuluu materiaaleista mm. alumiinioksidi ja magnesiumsilikaatti. Näiden materiaalien parantaminen on rajallista niiden kemiallisen luonteen ja tutkittavien yhdisteiden ja sorbentin välisten vuorovaikutusten takia.

Alhaisen spesifisyyden omaaviin sorbentteihin uuttuu yhdisteitä epäselektiivisesti yksinkertaisella adsorptiomekanismilla (kappale 3.1).⁶⁸ Tämän ryhmän sorbentteihin kuuluu mm. pintamodifioitu silika ja huokoiset polymeerit. Ne ovat eniten käytettyjä sorbenttimateriaaleja. Ryhmään kuuluvien materiaalien kehittämällä pyritään yleensä parantamaan materiaalien kestävyyttä ankarissa oloissa tai poolisten yhdisteiden affiniteettia. Alhaisen spesifisyyden omaavia sorbentteja käytetään hyvin paljon lievästi poolisten yhdisteiden uuttamiseen vesiliuoksista.

Mikäli uutettavien yhdisteiden poolisuus tai näytematriisin monimutkaisuus kasvaa, on spesifisten sorbenttien käyttö välttämätöntä, sillä tällaiset olosuhteet eivät suosi yhdisteiden uuttumista alhaisen spesifisyyden omaavaan sorbenttiin.⁶⁸ Ihanteellinen sorbentti on selektiivinen ja spesifinen, ja se soveltuu useille matriiseille sekä erityisesti hyvin poolisille yhdisteille. Tähän ryhmään kuuluvat esimerkiksi ionileimatut polymeerit (IIP) ja nanokoon materiaalit.

Kappaleessa 4.2 esitellään tunnetuille kaupallisille hartseille tehtyjä modifikaatioita. Kappaleissa 4.3–4.6 käydään läpi vuosien 2007–2017 aikana syntetisoituja uusia sorbenttimateriaaleja. Käsiteltävät materiaalit on jaettu kuvan 3 mukaisiin ryhmiin, ja niiden hyviä ja huonoja puolia vertaillaan kappaleessa 4.7.



Kuva 3. Uusimpien sorbenttimateriaalien jaottelu.

4.1 Materiaalien karakterisointi

Materiaalin karakterisointi on tärkeää, jos sorbentti on syntetisoitu kokonaan itse tai siihen on tehty kemiallinen modifiointi.²⁸ Sorbentin rakenteesta voidaan tutkia esimerkiksi rakenteellisia virheitä ja murtumia tai sen sisältämiä epäpuhtauksia.

Materiaalin fysikaalisten ominaisuuksien – kuten huokoskoon ja muodon – määrittämiseen käytetään useita tekniikoita. Elektronimikroskopia on materiaalia tuhoamaton tekniikka, jolla nähdään suoraan epäpuhtauksien olemassaolo ja jolla voidaan tehdä eri ulottuvuuksien analyysi.²⁸ Skannaavaa elektronimikroskopiaa (SEM) voidaan käyttää sorbentin koon, morfologian ja pintarakenteen arvioimiseen.^{4–7,11,18,28,107,108} Transmissioelektronimikroskopiaa (TEM) taas käytetään esimerkiksi materiaalin kaksikulotteisen rakenteen määrittämiseen, kuten halkaisijan mittaamiseen.

Muita sorbentin fysikaalisia ominaisuuksia ovat sen lämpökestävyys, pinta-ala ja kristallirakenne. Termogravimetrinen analyysi (TGA) on materiaalia tuhoava tekniikka, jolla saadaan arvio materiaalin lämpökestävyydestä.^{4,5,18,19,66} Menetelmää voidaan käyttää myös metalliepäpuhtauksien kvantitatiiviseen arviointiin.²⁸ Sorbentin pinta-alan analyysiin soveltuu ns. Brunaure-Emmett-Teller-menetelmä.^{6,107,108} Materiaalin kristallirakennetta voidaan analysoida röntgendiffraktiomenetelmällä.¹

Monia spektroskopisia tekniikoita käytetään materiaalin kemiallisen luonteen osoittamiseen. Tällaisia ovat esimerkiksi UV- ja infrapuna-spektroskopia, ydinmagneettinen resonanssi (NMR) ja röntgen-fotoelektronispektroskopia (XPS). Fouriermuunnos infrapuna-spektroskopiaa (FT-IR) ja NMR-tekniikoita käytetään eristysesti vahvistamaan pintamodifikaatioiden onnistuminen.^{1,4–6,19,28,66,102,107,108} FT-IR sopii myös materiaalin puhtauden osoittamiseen.^{7,11} XPS soveltuu mm. metallin kompleksoinnin osoittamiseen.

Alkuaineanalyysillä (EA) todetaan synteysin tai funktionalisoinnin onnistuminen stoikiometrian mukaisesti.^{1,4,11,18,19,66} Alkuaineiden suhteellisten osuuksien tulisi vastata teoreettisia arvoja.

4.2 Kaupallisesti saatavien materiaalien modifiointi

4.2.1 Polystyreeni-divinyylibentseenipohjaiset materiaalit

Suosituin kaupallinen hartsi PS-DVB omaa hyvän adsorptiokapasiteetin, suuren pinta-alan sekä hyvän kemiallisen ja fysikaalisen kestävyys.²³ Se ei ole varsinaisesti uusi sorbenttimateriaali, mutta sen pintaan on edelleen tehty lukuisia kemiallisia tai fysikaalisia modifikaatioita metallien selektiivistä uuttua varten. Funktionalisoiduilla polymeeri-hartseilla on suurempi kapasiteetti poolisille yhdisteille ja parempi pintakontakti nestemäisten näytteiden kanssa.⁹⁴

Kirjallisuudessa on lukuisia esimerkkejä kaupallisille hartseille (mm. Chelex®, Amberlite®, Dowex®) tehdyistä kemiallisista tai fysikaalisista modifikaatioista.^{23,94,117} Taulukossa 2 on esitetty joitain modifioituilla PS-DVB:llä analysoituja metalleja sekä määrittämenetelmien yhdistekohtaiset toteamisrajat ja adsorptiokapasiteetit, mikäli ne on laskettu.

Taulukko 2. Kaupallisten PS-DVB-hartsien käyttö metallien kiinteäfaasiuutossa.

Viite	Muokkaus	Yhdisteet	Näytematriisi	Analyttinen menetelmä	LOD (µg/L)	Adsorptiokapasiteetti (mg/g)
8	ei muokkausta	Cd(II) Pb(II)	luonnonvesiä, elintarvikkeita	SPE-FAAS	0,13 0,18	6,90 4,21
12	fysikaalinen	Cd(II) Co(II) Cu(II) Fe(II) Mn(II) Ni(II) Pb(II) Zn(II)	luonnonvesiä, elintarvikkeita	SPE-FAAS	0,3 2,0 1,0 2,2 0,8 2,2 3,0 0,4	8,72 6,83 9,43 6,97 7,15 7,77 7,20 9,07
15	kemiallinen	Cu(II) Mn(II) Zn(II)	luonnonvesiä, elintarvikkeita	SPE-ICP-OES	5,6 4,5 1,8	5,6 4,2 5,4
117	kemiallinen	Cd(II) Ni(II)	pinaatin- ja tupakanlehdet	SPE-FI-FAAS	0,3 0,8	3,2 1,5
118	kemiallinen	Cd(II)	itse valmistettu standardiliuos	d-SPE-UV-VIS	ei laskettu	37,9
119	fysikaalinen	Cd(II) Cu(II) Pb(II)	juomavesi	SPE-FAAS	9,00 18,0 18,0	116 361 321
120	kemiallinen	Pt(IV)	itse valmistettu standardiliuos	d-SPE-ICP-OES	ei laskettu	30,3

4.2.2 Modifioitu silika

Silikaa ei myöskään voida luokitella uudeksi sorbenttimateriaaliksi. Se on kuitenkin edelleen yksi yleisimmistä adsorptiomateriaaleista.⁴ Modifioimaton silika adsorboi jonkin verran metalleja sen luontaisten hydroksyyli-ryhmien vuoksi.⁶⁶ Radi ym. totesivat työssään, että muokkaamattoman silikan adsorptiokapasiteetti oli elohopealle 3,2 mg/g ja kadmiumille 1,4 mg/g.⁶⁶ Fysikaaliseen modifiointiin verrattuna kemiallisesti funktionalisoituja materiaaleja voidaan käyttää jatkuvasti ilman kalliin orgaanisen ligandin menetystä ja ilman selektiivisyyden heikentymistä.

Taulukossa 3 on vertailtu viime vuosina modifioituja silikamateriaaleja. Taulukkoon 3 on kirjattu määritysmenetelmien toteamisrajat ja materiaaleilla saadut adsorptiokapasiteetit, mikäli ne on laskettu.

Taulukko 3. Modifioitu silika metallien kiinteäfaasiuutossa.

Viite	Muokkaus	Yhdisteet	Näytematriisi	Analyttinen menetelmä	LOD (µg/L)	Adsorptiokapasiteetti (mg/g)
4	kemiallinen	Cu(II)	itse valmistettu standardiliuos	d-SPE-ICP-OES	ei laskettu	42,6 mg/g
25	fysikaalinen	16 harvinaista maametallia	luonnonvesiä	SPE-ICP-OES	0,0003–0,01	ei laskettu
39	kemiallinen	Cd(II) Cu(II) Ni(II) Pb(II) Zn(II)	sedimentti, luonnonvesiä	SPE-FAAS	1,95 2,45 3,06 9,50 2,35	7,87 8,39 2,35 8,29 8,70
60	ei muokkausta	Cu(II) Ni(II)	ZnSO ₄ -liuos	SPE-ICP-OES	ei laskettu	36,0 0,5
66	kemiallinen	Hg(II) Pb(II) Cd(II) Zn(II)	itse valmistettu standardiliuos	d-SPE-ICP-OES	ei laskettu	98,2 98,6 99,9 99,8
77	fysikaalinen	As(V) Sb(III) Se(IV) Te(IV)	luonnonvesiä	SPE-ICP-MS	0,061 0,017 0,081 0,058	ei laskettu

4.3 Polymeerit

Polymeerien käyttö metallien kiinteäfaasiuutossa on erittäin suosittua. Polymeerit kiinnostavat teollisuutta, sillä ne sopivat isojen ja pienien metallipitoisuuksien poistoon näytematriisista.⁶ Niillä on kiinteäfaasiuuttoon erinomaisesti soveltuvia ominaisuuksia, niitä on helppo syntetisoida, ja niiden pinta on myös helposti modifioitavissa.^{17,18}

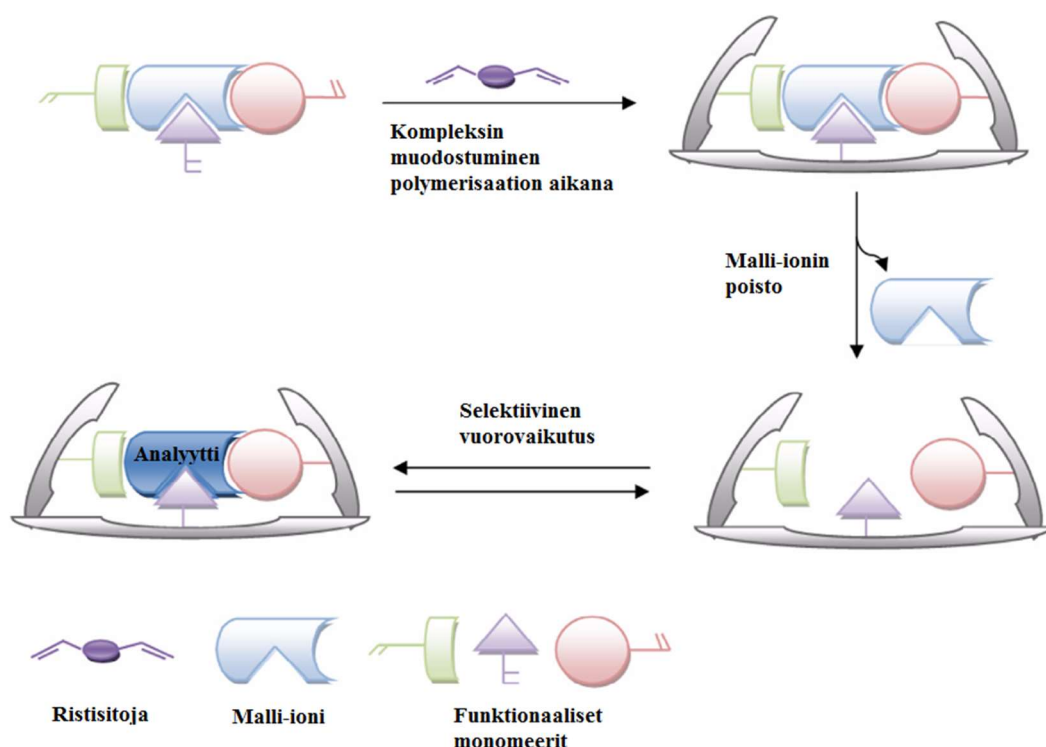
4.3.1 Ionileimatut polymeerit

Ionileimaus ("ion imprinting") on menetelmä, jossa polymeeriin syntetisoidaan metalleille räätälöityjä sitoutumiskohtia.²⁴ Ionileimatut polymeerit syntetisoidaan kokoamalla funktionaaliset, metalleja kelatoivat monomeerit malli-ionin ympärille ja polymeroimalla ristositojan avulla.^{69,102,113} Ristositoja vaikuttaa merkittävästi paitsi materiaalin rakenteeseen ja kestävyYTEEN, myös selektiivisyyteen ja adsorptiotehokkuuteen.¹¹

Polymerointiprosessin aikana polymeeriin muodostuu malli-ionin avulla selektiivinen halutun yhdisteen tunnistava kompleksi (kuva 4).¹⁰² Kompleksin muodostuminen monomeerin ja malli-ionin välille voi perustua kovalenttisiin tai ei-kovalenttisiin sidoksiin, joista jälkimmäinen lähestymistapa on yleisempää.¹¹³ Kompleksin on kuitenkin oltava stabiili koko synteesiprosessin ajan.²⁴

Myöhemmin malli-ioni poistetaan, jolloin haluttu yhdiste voi sitoutua tyhjään kohtaan (kuva 4).^{7,24,102,113} Polymeerin selektiivisyys perustuu polymeerin kykyyn "muistaa" sen ja tutkittavan yhdisteen välinen vuorovaikutus, joka pohjautuu varaukseen, kokoon, koordinaatiolukuun ja kompleksin geometriaan.²³ Itse asiassa polymeerin kyky tunnistaa tutkittava yhdiste on niin hyvä, että se vastaa biologisten reseptorien herkkyyttä.^{24,102}

Metalli-ioneilla leimattujen polymeerien valmistamiseen on neljä lähestymistapaa.^{23,24,69,102} IIP voidaan valmistaa ketjupolymeerinä, jossa sama molekyyli toimii sekä metallia kelatoivana ligandina että monomeerinä. Toinen vaihtoehto on kemiallinen immobilisointi, jossa metalli-ioneista ja vinyyliryhmiä sisältävistä ligandeista muodostuu binaarinen kompleksi. Tässä menetelmässä monomeeri ei voi sitoutua metalli-ioniin, mutta polymeeriverkostoon sidottu ligandi vuorovaikuttaa metalli-ionien kanssa.



Kuva 4. Ionileimatun polymeerin synteesi ja vuorovaikutus tutkittavan yhdisteen kanssa.⁶⁹ Kuva käännetty suomeksi ja käytetty julkaisijan luvalla, © 2016 Elsevier B.V.

Jos ligandi ei sisällä vinyyliryhmiä, kolmas keino on vangita se polymeeriverkoston huokosiin.^{23,24,69,102} Neljännellä keinolla eli pintaleimauksella tunnistuskohdat muodostuvat polymeerin pintaan vesi- ja orgaanisen faasin rajapinnalla tapahtuvan polymeroinnin yhteydessä. Pintaleimaus on ollut varsin suosittua, sillä sen etuja on nopea adsorptio ja desorptio, hyvä yhdisteiden saavutettavuus, templaatti-ionin täydellinen poistuminen ja helppo synteesi.

Ionileimattujen polymeerien synteessin yhteydessä valmistetaan usein myös leimaamaton polymeeri ("non-imprinted polymer", NIP).^{5,7,11,23,102,113} Tällöin voidaan varmistua, että IIP:n selektiivisyys johtuu nimenomaan ionileimaamisesta, eikä esimerkiksi polymeerin huokoisuudesta.

Ionileimattuja polymeereja on yritetty valmistaa myös niin, että materiaali olisi samaan aikaan selektiivinen kahdelle eri yhdisteelle.²⁴ Käytännössä kahden metalli-ionin tulisi olla samankokoisia ja sitoutua samaan ligandiin. Eri metallikompleksit kuitenkin poikkeavat toisistaan kompleksin muodostumisnopeuden, stabiiliuden ja halkaisijan suhteen, jolloin

selektiivisyys ja adsorptiokapasiteetti jää väkisininkin heikoksi toiselle yhdisteelle. Toistaiseksi tällaisia materiaaleja on ollut vaikea soveltaa oikeille näytteille. Myös spesiaatioanalyysi on ollut vielä vähäistä IIP-materiaaleilla. Taulukossa 4 on esitetty viimeisimpiä saavutuksia ionileimattujen polymeerien käytössä metallien kiinteäfaasiuutossa.

Taulukko 4. Ionileimatut polymeerit metallien kiinteäfaasiuutossa.

Viite	Yhdiste	Näyttematriisi	Analyttinen menetelmä	LOD (µg/L)	Adsorptio-kapasiteetti (mg/g)
5	As Se	jätevesi	d-SPE- ja SPE-ICP-OES	ei laskettu	568 (µg/g) 530 (µg/g)
7	Ni(II)	hana- ja merivesi	d-SPE-GFAAS	ei laskettu	12
11	Ni(II)	luonnonvesiä	d-SPE-ICP-MS	ei laskettu	4,9
23	Zn(II)	elintarvikkeita, jokivesi, kultamalmi	d-SPE-FAAS	0,15	68,6
102	Ni(II)	sulfaatti- ja nitraattiliuos	SPE-ICP-OES	ei laskettu	11,7
113	Ru(III)	ruoho, jokivesi, jätevesi	SPE-GFAAS	0,32	2,25 (µg/g)
121	Cu(II) Ni(II) Zn(II)	luonnonvesiä	SPE-ICP-OES	0,54 0,62 0,58	ei laskettu

4.3.2 Muut polymeerit

Erilaisia kiinteäfaasiuuttoon sovellettuja polymeerimateriaaleja on runsaasti. Polymeerien selkärankana on käytetty esimerkiksi metakrylaattia ja polyvinyylikloridia eli PVC:tä.^{17,40} Polymeerin taipumus adsorboida metallia perustuu joko polymeerin suureen pinta-alaan ja huokoisuuteen tai polymeeriin ristisidotun ligandin kompleksointikykyyn.¹⁰³ Kelatoivat polymeerit ovat olleet yksi tehokkaimmista materiaaleista raskasmetallien poistoon jätevesistä.^{3,40} Niitä on saatavana myös kaupallisesti.

Polymeerien synteisiin on pääasiassa viisi erilaista lähestymistapaa.²⁴ Ns. bulkkipolymerisaatio ("bulk polymerisation") on yksinkertaisin ja yleisin tapa saada puhdasta polymeeriä.^{5,23} Tässä lähestymistavassa liuokseen liukeneva initiaattori lisätään puhtaaseen monomeeriin nestemäisessä muodossa. Eksotermien polymerisaatio tapahtuu muutamassa tunnissa. Saatua bulkkipolymeeriä jauhetaan ja suodatetaan, jolloin partikkeleilla on iso molekyyliaino- ja kokojakauma. Menetelmä on muihin synteessimenetelmiin

verrattuna yksinkertainen, edullinen ja nopea. Synteesin aikana viskositeetti on kuitenkin suuri, mikä voi aiheuttaa materiaalin kuumenemistä ja hajoamista heikon lämmönsiirron seurauksena.

Saostamispolymerisaatio tapahtuu suuressa määrässä liuotinta.²⁴ Valmis polymeeri saostuu liuoksesta. Suuri liuotintilavuus pienentää viskositeettia reaktioseoksessa ja parantaa lämmönsiirtoa. Tällä synteesitavalla saavutetaan yleensä paremmat saannot kuin bulkkipolymerisaatiolla. Tämän menetelmän haittana on kuitenkin pitkä reaktioaika, iso liuotinkulutus ja vaikeus saada liuotin poistettua valmiista tuotteesta.

Suspensiopolymerisaatio on heterogeeninen prosessi, jossa monomeeri tai monomeeriseos sekoitetaan nestefaasiin mekaanisesti sekoittamalla.²⁴ Reaktioseos koostuu kahdesta faasista: nestefaasista ja monomeeripisaroista. Prosessi vaatii jatkuvaa sekoitusta, jotta saadaan monomeeripisaroita ja jotta ne pysyvät sekoittuneina viskositeetin kasvaessa. Koska pinta-ala on suuri suhteessa tilavuuteen, lämmönsiirto pisaroiden sisällä on nopeaa. Jatkuva sekoitus tuottaa tasalaatuisen suspension ja melko kapean partikkelikokojakauman. Menetelmää voidaan soveltaa monenlaisiin templaattirakenteisiin, ja valmiin polymeerin puhdistaminen on helppoa.

Emulsiopolymeroinnissa polymeeriseos, vesi ja tensidi sekoitetaan emulsioksi.²⁴ Tensidit avustavat emulsion muodostumisessa, jolloin muodostuu halkaisijaltaan 0,1–1 µm misellejä. Stabiili polymeeriemulsio muodostuu spontaanisti vesifaasissa muutamissa minuuteissa. Reaktioseoksen viskositeetti ei nouse merkittävästi, vaikka kiinteän aineksen osuus on jopa 60 %. Muodostuneella polymeerilla on monia etuja, kuten korkea homogeenisuus ja partikkelikoon säännöllisyys. Näistä syistä tätä menetelmää käytetään useiden tärkeiden kaupallisten polymeerien valmistuksessa.

Dispersiopolymeroinnissa laimennettu homogeeninen seos – jossa on monomeeri, initiaattori ja templaatti – sekoitetaan toisiinsa liuottimen ja stabiloijan tai modifioijan läsnäollessa.²⁴ Stabiloija estää steerisesti polymeerihelmien hyytelöitymisen. Polymeerin saostuminen riippuu sen liukoisuudesta liuottimeen. Vaikka tämä prosessi on varsin hidas, tällä tavoin valmistetuilla polymeereilla on mm. hyvä muoto, kokojakauma, jäykkyys ja monomeerien yhdistyminen.

Taulukossa 5 on esitetty muutamia viime vuosina kiinteäfaasiuuttoon käytettyjä polymeereja. Jos polymeeri on syntetisoitu kokonaan itse, sen kompleksoivaa kohtaa ei ole eritelty. Mikäli polymeeriin on tehty fysikaalinen tai kemiallinen modifiointi, kompleksoiva ligandi on mainittu taulukossa 5. Taulukossa 5 on myös ilmoitettu eri määrittämenetelmien toteamisrajat ja materiaalikohtaiset adsorptiokapasiteetit.

Taulukko 5. Polymeerit metallien kiinteäfaasiuutossa.

Viite	Syntetisoitu/ Ligandi	Yhdisteet	Näytematriisi	Analyttinen menetelmä	LOD (µg/L)	Adsorptio- kapasiteetti (mg/g)
3	Schiffin emäs	Cu(II) Cr(III) Ni(II) Zn(II)	itse valmistettu standardiliuos	d-SPE-FAAS	ei laskettu	1,62 0,78 1,29 1,92
17	Schiffin emäs	Cd(II) Co(II) Cr(III) Cu(II) Fe(III) Pb(II) Zn(II)	elintarvikkeita, hiukset, maito, luonnonvesiä	d-SPE-FAAS	0,37 0,30 0,28 0,27 0,28 0,29 0,39	2,8 2,3 2,1 2,6 2,1 2,2 2,4
18	itse syntetisoitu kelatoiva hartsi	Cd(II) Co(II) Cr(III) Cu(II) Mn(II) Ni(II) Pb(II) Zn(II)	kaivo- ja jätevesi	SPE-FAAS	1,37 1,76 1,98 1,03 0,59 1,24 3,21 0,42	29,3 31,6 29,3 27,3 35,5 31,7 39,8 32,3
19	amiini	Cu(II)	suolavesi	d-SPE-FAAS	ei laskettu	79,8
40	amiini- ja imiiniryhmät	Cd(II) Cr(III) Cu(II) Pb(II)	luonnonvesiä, virtsa	FI-SPE-FAAS	0,1 1,1 0,26 1,6	ei laskettu
103	itse syntetisoitu kelatoiva hartsi	Cd(II) Co(II) Cr(III) Cu(II) Fe(III) Mn(II) Pb(II) Zn(II)	jätevesi, elintarvikkeita	SPE-FAAS	0,65 0,65 1,90 1,40 1,50 1,50 0,90 1,10	52,1 9,61 18,3 72,8 26,4 77,3 24,2 26,2
112	itse syntetisoitu kelatoiva hartsi	Cd(II) Co(II) Mn(II) Ni(II) Pb(II)	luonnonvesiä, sedimentti, teenlehtiä	SPE-FAAS	0,23 0,44 0,20 0,71 1,07	10,7 9,28 - 4,76 13,0
122	etyleen- diamiini	Cr(III) Cu(II) Ni(II) Pb(II)	synteettinen jätevesi	SPE-FAAS	ei las	188,9 69,9 38,1 111,2

4.4 Nanomateriaalit

Viimeisen 15 vuoden aikana nanoskaalan materiaalien käyttö analyyttisessä kemiassa on kasvanut jatkuvasti niiden ultrapienen koon, pintarakenteen ja vuorovaikutusten takia.^{14,37,69,98} Nanopartikkeleilla on kemiallisia, fysikaalisia, optisia, sähköisiä, termisiä, magneettisia ja katalyyttisiä ominaisuuksia, joita suurempikokoisilla sorbenteilla ei ole. Materiaaleilla on luonnostaan pintareaktiivisuutta ja suuri pinta-ala, jolloin ne adsorboivat yhdisteitä tehokkaasti.²⁷ Suuri pinta-ala ja pieni koko mahdollistavat pienemmän määrän käytön uutossa ja esikäsittelyn miniatyrisoinnin. Nanomateriaali on yhdessä ulottuvuudessa kooltaan 1-100 nm.

Näytteiden esikäsittelyyn on sovellettu useita erilaisia nanomateriaaleja.⁹⁸ Hiilipohjaiset nanomateriaalit – kuten hiilinanoputket ja fullereenit – ovat materiaaleista tunnetuimpia. Grafeeni on hiilipohjaisten sorbenttien perusrakennusaine. Grafeenijauhetta on käytetty sorbenttina, mutta materiaalin yhteen kerääntymisen estämiseksi se on sidottava johonkin tukirakenteeseen, kuten silikageeliin. Toinen vaihtoehto on hapettaa grafeeni grafeenioksidiksi. Hiilinanoputket ovat ehkä kiinnostavin hiilinanomateriaali niiden uniikista geometriasta aiheutuvien erinomaisten mekaanisten ja termisten ominaisuuksien takia. Niitä on myös jo jonkin verran saatavilla kaupallisesti.^{110,114} Kaikkien hiilimateriaalien pintaa voidaan modifioida adsorption tehostamiseksi.⁶⁹

Metalli- ja metallioksidipartikkeleita – kuten TiO_2 , ZrO_2 ja Al_2O_3 – on käytetty laajasti saasteiden uuttoon ja eristykseen perinteisen kiinteäfaasiuuton sorbentteina.^{37,98} Myös metallioksidinanopartikkeleita voidaan modifioida pienillä orgaanisilla tai epäorgaanisilla yhdisteillä tai polymeereilla, jotta saadaan parannettua materiaalien affiniteettia tutkittavia yhdisteitä kohtaan. Metall- ja metallioksidipartikkeleita käytetään erityisesti magneettisessa kiinteäfaasiuutossa ja metallien spesiaatioanalyysissa.

Kappaleissa 4.4.1–4.4.3 käsitellään tarkemmin näitä metallien uuttoon käytettyjä nanomateriaaleja. Nanomateriaaleja on lukuisia muitakin, mutta hiilipohjaisten ja magneettisten nanomateriaalien kehitys on ollut tärkeimpiä trendejä kiinteäfaasiuutossa.^{27,69}

4.4.1 Grafeeni ja grafeenioksidi

Grafeeni on ollut viimeisen 10 vuoden aikana yksi tutkituimmista materiaaleista.^{69,123} Grafeeni koostuu tasomaisesta yhden hiilen paksuisesta kerroksesta sp^2 -hybridisoituneita hiiliä.²⁷ Se on puolijohtava ja läpinäkyvä materiaali, jolla on suuri pinta-ala ja hyvä terminen kestävyys. Materiaalin erinomaiset mekaaniset, sähköiset ja optiset ominaisuudet johtuvat hiilen p-elektronin konjugaatiosta.¹²⁴

Grafeenia voidaan syntetisoida monella eri tavalla.^{27,69} Yleisin tapa on kemiallinen menetelmä, joka perustuu grafiitin hapettamiseen grafeenioksidiksi ja edelleen pelkistämiseen grafeeniksi sopivalla pelkistimellä. Grafeenin pinnassa ei ole funktionaalisia ryhmiä, eli se on selvästi pooliton ja hydrofobinen materiaali (kuva 2, kappale 2.3.4). Se voi kuitenkin adsorboida metalleja p-elektronien pinoutumismekanismeilla. Grafeenia on sovellettu kiinteäfaasiuuttoon vähemmän kuin grafeenioksidia, sillä sitä on vaikea saada jakautumaan kaikkiin liuottimiin vahvojen van der Waalsin vuorovaikutusten takia. Nämä vahvat vuorovaikutukset voivat myös hidastaa metalli-ionien adsorptiota.

Grafeenioksidi soveltuu metallien uuttoon paremmin, sillä sen pinnan molemmiin puoliin on happea sisältäviä funktionaalisia ryhmiä (kuva 2, kappale 2.3.4).^{27,37,69,124} Funktionaalisten ryhmien ansiosta se on hydrofiilisempi ja poolisempi sorbentti. Grafeenioksidin pintaa on myös helppo modifioida edelleen, sillä se on kemiallisesti hyvin aktiivinen materiaali. Modifiointiin on käytetty mm. amiineja, silikaa, titaanidioksidia ja polymeerejä.

Hiilinanoputkiin verrattuna grafeeni soveltuu metallien kiinteäfaasiuuttoon paremmin, sillä se on puhtaampaa (metalleista) ja siinä on kaksi uuttopintaa.²⁷ Taulukossa 6 on esitetty joitain grafeenin ja grafeenioksidin sovelluksia sekä niiden adsorptiokapasiteetit ja menetelmien toteamisrajat, jos ne on esitetty alkuperäisjulkaisussa.

Taulukko 6. Grafeeni ja grafeenioksidi kiinteäfaasiuutossa.

Viite	Muokkaus	Yhdisteet	Näytematriisi	Analyttinen menetelmä	LOD (µg/L)	Adsorptio- kapasiteetti (mg/g)
104	kemiallinen	Au(III) Pd(II)	CRM malmi	d-SPE-FAAS	13 17	1076,7 216,9
123	fysikaalinen	Co(II) Cu(II) Ni(II) Pb(II)	luonnonvesiä	d-SPME- EDXRF	0,08 0,08 0,07 0,20	ei laskettu
124	ei muokkausta, grafeenioksidi	Cd(II) Co(II)	itse valmistettu standardiliuos	d-SPE-FAAS	ei laskettu	106,3 68,2
125	ei muokkausta, grafeenioksidi	U(VI)	itse valmistettu standardiliuos	d-SPE-UV-VIS	ei laskettu	299
126	ei muokkausta, grafeenioksidi	Cd(II) Cu(II) Pb(II) Zn(II)	itse valmistettu standardiliuos	d-SPE-FAAS	ei laskettu	530 294 1119 345

4.4.2 Hiilinanoputket

Hiilinanoputket löydettiin vuonna 1991.²⁸ Hiilinanoputket sisältävät kahdenlaisia putkimaisia rakenteita.^{37,69} Yksiseinäinen hiilinanoputki muodostuu, kun yksi grafeenilevy kääriytyy sylinteriksi.⁹⁹ Kun useita grafeenilevyjä kääritään päällekkäisiksi sylintereiksi, on kyseessä moniseinäinen hiilinanoputki. Niiden molemmissa päissä on tulppana fullereenimainen rakenne. Hiilinanoputkien pituus vaihtelee muutamasta sadasta nanometrasta useisiin mikrometreihin. Halkaisijaltaan yksiseinäiset nanoputket ovat 1–10 nm ja moniseinäiset 5–200 nm. Hiilinanoputket sopivat kiinteäfaasiuuttoon niiden hyvien fysikaalisten ja kemiallisten ominaisuuksien takia. Hiilinanoputkien adsorptiomekanismi perustuu pääosin π - π -vuorovaikutuksiin.

Hiilinanoputkien synteesi tapahtuu kolmella päätekniikalla: kemiallisella höyrykerrostamisella (CVD), laserablaatiolla (LA) ja katalyyttisellä valokaaripurkauksella (CAD).^{28,69} Kaikilla synteesimenetelmillä muodostuu epätoivottuja sivutuotteita – kuten fullereeneja, amorfista hiiltä ja metalliepäpuhtauksia – joten puhdistaminen on tarpeen. Hiilinanoputkien puhdistamiseen on nykyään olemassa useita puhdistustekniikoita, kuten fysikaalinen erottaminen, kemiallinen hapettaminen tai fysikaalisten ja kemiallisten tekniikoiden yhdistelmä.

Metallien uuttoon voidaan soveltaa kolmenlaisia yksi- tai moniseinäisiä hiilinanoputkia.^{28,37,69} Sellaisenaan syntetisoitu ("as-grown") hiilinanoputki on grafeenin kaltainen lopputuote synteessin ja puhdistuksen jälkeen. Tällainen materiaali sisältää paljon poolittomia sidoksia, jolloin se kerääntyy yhteen helposti eikä liukene vesiliuoksiin. Metallien adsorptio poolittomaan hiilinanoputkeen on yhtä heikkoa kuin grafeeniin, sillä pinnassa ei ole adsorptiota tehostavia funktionaalisia ryhmiä.

Hapetettu hiilinanoputki saadaan hapettamalla edellisen tyyppin materiaalia.^{28,37,69} Tällöin pintaan saadaan hydroksyyli-, karboksyyli- ja karbonyyliryhmiä. Hapettaminen tehdään useimmiten väkevilla hapoilla, kuten typpihapolla, rikkihapolla tai suolahapolla tai näiden seoksilla. Hapetetut hiiliputket liukenevat ja jakautuvat hyvin vesiliuoksiin sekä sitovat metalleja tehokkaasti sopivassa pH:ssa.

Kolmas hiilinanoputkityyppi saadaan, kun sellaisenaan syntetisoituja tai hapetettuja hiilinanoputkia modifioidaan fysikaalisesti tai kemiallisesti.^{13,28,69,99} Fysikaalinen muokkaus parantaa edelleen materiaalin liukoisuutta, jakautumista vesiliuoksiin ja selektiivisyyttä. Pintaan voi adsorboitua mm. erilaisia ionisia ja ionittomia tensidejä tai metalleja kompleksoivia ligandeja.¹¹⁰ Yleisiä hiilinanoputkien pintaan tehtäviä kemiallisia reaktioita ovat mm. amidaatio, esterifikaatio, sykloadditio, vedytys, tiolaatio, silylointi ja polymeerin liittäminen. Hapetettuihin hiilinanoputkiin on helpompi tehdä näitä reaktioita kuin sellaisenaan syntetisoituihin.

Moniseinäisiä hiilinanoputkia käytetään kiinteäfaasiuutossa enemmän, vaikka yksiseinäisillä on teoriassa suurempi uuttotehokkuus pienemmän koon takia.^{28,69} Yksiseinäisten vähempi käyttö saattaa johtua siitä, että niiden synteesi on hankalampaa kuin moniseinäisten. Yksiseinäiset hiilinanoputket kestävät happokäsittelyä paremmin kuin moniseinäiset, jolloin hapettaminen vaatii aggressiivisemmat olosuhteet. Moniseinäisillä on myös yksiseinäisiä paremmat fysikaaliset ominaisuudet, kuten parempi kestävyys sekä lämmön- ja sähkönjohtokyky.⁹⁹

Taulukossa 7 on esitetty viime vuosina tehtyjä metallien määrittämiä, joissa kiinteäfaasiuuttoon käytettiin hiilinanoputkia. Monissa näistä tutkimuksista ei laskettu yhtä aikaa menetelmän toteamisrajoja ja materiaalin adsorptiokapasiteettia.

Taulukko 7. Hiilinanoputkien käyttö metallien kiinteäfaasiuutossa.

Viite	Muokkaus	Yhdisteet	Näytematriisi	Analyyt- tinen menetelmä	LOD (µg/L)	Adsorptio- kapasiteetti (mg/g)
13	fysikaalinen	Cd(II) Cu(II) Ni(II) Pb(II) Zn(II)	vihanneksia, vesinäytteitä	SPE-FAAS	0,70 1,2 0,80 2,6 2,2	4,6 5,4 4,8 4,0 6,4
65	ei muokkausta	Co(II) Cu(II)	itse valmistettu standardiliuos	d-SPE-FAAS	ei laskettu	2,77 3,21
99	kemiallinen (funktionali- soitu)	Co(II) Cu(II) Fe(III) Ni(II) Pb(II) Zn(II)	vihanneksia, hedelmiä	SPE-FAAS	2,46 1,73 2,77 2,47 2,89 2,77	37,9 39,4 37,9 37,6 36,8 35,5
110	fysikaalinen	Co(II) Cu(II) Ni(II) Pb(II)	sedimentti, luonnonvesiä	SPE-FAAS	5,31 1,64 5,68 3,52	ei laskettu
114	ei muokkausta	Cu(II) Fe(III) Mn(II) Pb(II)	sedimentti, vesinäytteitä, elintarvikkeita, kasveja	SPE-FAAS	6,5 4,9 3,5 8,0	ei laskettu
116	ei muokkausta	Cd(II) Cu(II) Ni(II) Pb(II) Zn(II)	vesinäytteitä, pinaatinlehdet, mehu	SPE-FAAS	1,7 2,3 6,0 5,5 2,4	ei laskettu
127	ei muokkausta	Co(II) Cu(II) Hg(II)	luonnonvesiä	SPE-HPLC	0,089 0,061 0,690	ei laskettu

4.4.3 Magneettiset nanopartikkelit

Perinteisten dispersiivisten sorbenttien uudelleenkäyttöä rajoittaa se, että niitä on usein vaikeaa erottaa liuksesta.^{16,108} Magneettiset nanopartikkelit ovat superparamagneettisia nanokoon (tyypillinen halkaisija on 1–100 nm) materiaaleja, jotka ovat magneettisia ulkoisessa magneettikentässä mutta eivät sen ulkopuolella.^{37,69,85} Materiaalissa on magneettinen ydin ja sen pintaan fysikaalisesti tai kemiallisesti immobilisoitu orgaaninen tai epäorgaaninen kuori.¹⁰⁶ Metallionit adsorboituvat huokoiseen kuoreen ja magneettinen ydin auttaa erottumisprosessissa. Näin ollen tutkittaviin yhdisteisiin kiinnittyneet partikkelit voidaan poistaa liuksesta ulkoisen magneettikentän avulla. Kuoreen voidaan vielä liittää

uuttoa tehostavia funktionaalisuuksia, kuten hydroksyyli-, karboksyyli- ja karbonyyli-ryhmiä.

Magneettisten nanopartikkelien ydin on pääasiassa rautaa, nikkeliä tai kobolttia ja niiden oksideja.^{37,85} Yleisimpiä magneettisia partikkeleita ovat rautaoksidit, kuten hematitiitti (α - Fe_2O_3), maghemiitti (γ - Fe_2O_3) ja magnetiitti (Fe_3O_4) sekä rauta/rautaoksidi ($\text{Fe}_2@\text{Fe}_x\text{O}_y$).^{16,106} Ilman pinnan modifiointia partikkelit kuitenkin kerääntyvät helposti yhteen ja hapettuvat, jolloin niiden magnetismi ja liuokseen jakaantuminen heikkenee.

Magneettisen ytimen pintaan immobilisoitu materiaali estää partikkelien kerääntymisen yhteen, parantaa materiaalin kestävyyttä ja tuo uuttoon selektiivisyyttä.^{16,85} Pintaa on modifioitu lukuisilla epäorgaanisilla yhdisteillä – kuten silikalla, alumiinioksidilla, mangaanioksidilla tai grafeenilla – ja orgaanisella yhdisteillä – kuten ionileimatuilla polymeereillä, kitosaanilla, divinylibentseenillä, polyamidoamiineilla tai tensideillä.^{37,69} Yleisimmin pinta on päällystetty modifioidulla silikalla.¹⁴ Silikapäällyste on termisesti ja mekaanisesti kestävä, ja sen silanoliryhmät mahdollistavat monenlaisten funktionaalisten ryhmien lisäämisen pintaan.

Magneettisen nanopartikkelin synteesimenetelmän valinta on hyvin tärkeää ja siinä esiintyy lukuisia haasteita.⁸⁵ Tärkeä tavoite on kontrolloida nanopartikkelien synteesissä muodostuvien partikkelien kokoa, jotta kokojakauma olisi mahdollisimman pieni. Synteesimenetelmä vaikuttaa partikkelien rakenteellisiin vikoihin tai jopa epäpuhtauksiin. Synteesi vaatii usein myrkyllisen, kalliin reagenssin ja korkean lämpötilan. Yleisiä magneettisten nanopartikkelien synteesimenetelminä ovat esimerkiksi saostaminen¹⁴ ja hydroterminen synteesi.¹⁶

Ennen kuin magneettisia nanopartikkeleita voidaan ottaa laajasti käyttöön erilaisissa näytematriiseissa – erityisesti biologisissa matriiseissa – on partikkelien synteesiä ja funktionalisointia kehitettävä ja uutto-olosuhteita tehostettava. Taulukossa 8 on kuitenkin esitetty joitain magneettisten nanopartikkelien käyttökohteita kiinteäfaasiuutossa. Taulukkoon 8 on merkitty analyysimenetelmien toteamisrajat ja sorbenttien adsorptiokapasiteetit, mikäli ne on laskettu alkuperäisessä julkaisussa.

Taulukko 8. Magneettiset nanopartikkelit kiinteäfaasiuutossa.

Viite	Muokkaus	Yhdisteet	Näytematriisi	Analyytin menetelmä	LOD (µg/L)	Adsorptio- kapasiteetti (mg/g)
14	ei muokkausta	As(V) Cd(II) Cr(VI) Ni(II) Pb(II)	lähdevesi	MSPE-GFAAS	0,125 0,020 0,045 0,025 0,035	ei laskettu
16	hydroterminen synteesi, urea modifioijana	Cd(II) Co(II) Cr(III) Cu(II) Zn(II)	vihanneksia, merivesi	MSPE-ICP-OES	0,13 0,035 0,062 0,015 0,46	16,64 9,69 16,82 20,17 16,58
105	pinnassa grafeenioksidi	Cd(II) Co(II) Cu(II) Ni(II) Pb(II)	virtsa, plasma	MSPE-ICP-MS	0,038 0,016 0,395 0,046 0,157	1,64 1,28 6,58 1,55 9,71
108	pinnassa kaksi kerrosta: piidioksidi ja titaanidioksidi	Cd(II) Cu(II) Pb(II) Zn(II)	vesinäytteitä, mehuja	MSPE-ICP-MS	0,041 0,066 0,082 0,049	148 25 160 137
128	pinnassa zirkoniumoksidi	Cd(II) Cr(VI) Ni(II) Pb(II)	vesinäytteitä	MSPE-ICP-OES	1,01 2,94 3,31 13,5	ei laskettu

4.5 Luonnonmateriaalit

Luonnonmateriaaleja on käytetty jonkin verran sorbentteina.¹⁰⁰ Tällaisia ovat esimerkiksi sienet, selluloosa, savi, aktiivihiili, lingiini, bakteerit sekä kasvin kuoret ja lehdet.^{2,107} Tähän kappaleeseen on poimittu muutama esimerkki viime vuosilta.

Karapte ym. hyödynsivät tutkimuksessaan sienieläimiä, joita on käytetty pitkään biomarkkereina metallikontaminaatiosta.¹⁰⁰ Sienieläimet ruokkivat itseään suodattamalla vettä jopa 24 tunnin ajan, ja ne pystyvät pidättämään jopa 80 % suodattamastaan materiaalista. Sienieläin pakattiin lasikolonnein raudan(III), kuparin(II), lyijyn(II) ja nikkelin(II) uuttoa varten erilaisista vesinäytteistä. FAAS-menetelmän toteamisrajat olivat 1,5–5,6 µg/L. Uuttomenetelmän adsorptiokapasiteetteja ei laskettu, mutta menetelmällä saavutettiin jopa 80-kertainen konsentroidi. Uuttomenetelmä oli uusi, edullinen ja ympäristöystävällinen, sillä luonnossa esiintyvää materiaalia ei tarvinnut modifioida.

Selluloosa on maailman runsaimmin esiintyvä uusiutuva polymeeri.¹⁰⁷ Modifioimattomana sillä on huono adsorptiokapasiteetti ja stabiilisuus. Sen pinnassa on lukuisia hydroksyyli ryhmiä, joiden kautta siihen voidaan helposti liittää uutto-ominaisuuksia parantavia kelatoivia funktionaalisia ryhmiä. Selluloosaa voidaan myös hapettaa, jolloin pintaan voidaan liittää helposti kelatoivia ryhmiä karbonyyli ryhmien kautta.

Kenawy ym. liittivät hapetettuun selluloosaan toisen kelatoivan luonnonmateriaalin – B-ryhmän vitamiinin, foolihapon – ja analysoivat dispersiivisen uuton jälkeen kuparia(II), kadmiumia(II), elohopeaa(II) ja lyijyä(II) FAAS-menetelmällä.¹⁰⁷ Näytteinä he käyttivät verta sekä meri- ja hanavettä, joihin tehtiin myös standardinlisäyksiä. Kadmiumin(II) ja elohopean(II) luontaiset pitoisuudet kaikissa näytteissä olivat 0,16–2,05 µg/L. Kuparin(II) pitoisuudet meri- ja havanvedessä olivat noin 3 µg/L, mutta verinäytteessä kuparia oli luontaisesti 940 µg/L. Lyijyn(II) pitoisuudet olivat meri- ja hanavedessä 9,0–12,0 µg/L, mutta verinäytteessä 65,5 µg/L. Määritysmenetelmän toteamisrajat olivat kuparille(II) 0,81 µg/L; kadmiumille(II) 0,15 µg/L; elohopealle(II) 0,11 µg/L ja lyijylle(II) 3,9 µg/L. Tutkijat eivät laskeneet materiaalin adsorptiokapasiteetteja.

Selluloosaa modifioitiin kemiallisesti *p*-aminobentsoeryhmillä de Castron työryhmän tutkimuksessa.¹²⁹ Materiaalin adsorptiokapasiteetit olivat erinomaiset: raudalle(III) 113,9 mg/g, nikkelille(II) 116,8 mg/g, kuparille(II) 124,6 mg/g ja sinkille(II) 124,9 mg/g. Materiaalilla uutettiin kyseisiä metalleja polttoainenäytteistä ennen FAAS-määrittystä, jolloin toteamisrajat olivat samassa metallijärjestyksessä 0,18; 0,44; 0,18 ja 0,12 µg/L. Jorgetton työryhmä modifioi selluloosaa fysikaalisesti ditio-oksoamidilla, mutta heidän adsorptiokapasiteettinsa jäivät de Castron työryhmää selvästi pienemmiksi.¹³⁰ Kuparin(II) ja kadmiumin(II) adsorptiokapasiteetit olivat vain 3,7 ja 8,1 mg/g.

Zeoliitti on luonnossa esiintyvä kiteinen alumiinisilikaattimineraali.¹ Synteettisesti valmistettuja zeoliitteja käytetään kiinteäfaasiuutossa, sillä ne ovat selektiivisiä ja kemiallisesti stabiileja. Yapati ym. pinnoittivat β-zeoliittia aminopropyyli-trimetoksisilaanilla.¹ Kun tähän funktionalisoitiin vielä 2,6-diasetyyli pyridiiniä, saatiin adsorptiokapasiteetiltaan erinomainen materiaali. Materiaalin adsorptiokapasiteetit olivat 102,8 mg/g kadmiumille(II), 105,0 mg/g kuparille(II), 94,2 mg/g nikkelille(II) ja 112,7 mg/g lyijylle(II). FAAS-määrittelyn toteamisrajat olivat kuitenkin korkeat: 35–83 µg/L.

Aktivoitu hiili on perinteisin ja laajimmin käytetty sorbentti laboratorio- ja teollisuuskäytössä erityisesti erilaisten vesien käsittelyssä.^{106,115} Aktiivihiiiltä on valmistettu fysikaalisen tai kemiallisen aktivaation kautta erilaisista materiaaleista: esimerkiksi kookospuusta, lingiiniä, petrolia, luista, siemenistä, sahanpurusta ja kumista.¹⁰⁹ Käsittlemättömät aktiivihiihsorbentit ovat luonteeltaan poolittomia, jolloin ne eivät kykene muodostamaan vahvoja vuorovaikutuksia metalli-ionien kanssa.⁶⁵ Hapettava käsittely tuo kuitenkin pintaan funktionaalisia ryhmiä ja lisää pinnan hydrofiilisyyttä.

Taulukkoon 9 on koottu metallien kiinteäfaasiuutossa aktiivihiiiltä käyttäneitä julkaisuja. Taulukossa 9 on myös esitetty analyysimenetelmien toteamisrajat ja sorbenttien adsorptiokapasiteetit, mikäli ne on laskettu.

Taulukko 9. Aktiivihiihi metallien kiinteäfaasiuutossa.

Viite	Muokkaus	Yhdisteet	Näytematriisi	Analyytin menetelmä	LOD (µg/L)	Adsorptiokapasiteetti (mg/g)
65	ei muokkausta	Co(II) Cu(II)	itse valmistettu standardiliuos	d-SPE-FAAS	ei laskettu	n. 0,3 n. 2,7
97	fysikaalinen	Cd(II) Co(II) Cu(II) Pb(II) Zn(II)	elintarvikkeita	SPE-FAAS	1,85 1,63 1,72 1,53 1,68	0,5 1,0 1,0 1,0 1,0
106	kemiallinen	Hg(II)	jätevesi, hanavesi	d-SPE-UV-Vis	ei laskettu	300,9
109	kemiallinen	Cr(III) Cu(II) Fe(III) Pb(II)	sedimentti, jokivesi	SPE-IPC-OES	0,15 0,41 0,27 0,36	39,8 39,9 77,8 17,3
115	ei muokkausta	Cd(II) Ni(II) Pb(II) Zn(II)	kala	SPE-FAAS ja SPE-GFAAS	11,7 13,4 10,1 25,3	ei laskettu

4.6 Komposiittimateriaalit

Komposiittimateriaaleihin on tässä työssä valittu sorbentteja, jotka ovat yhdistelmiä kappaleissa 4.2–4.5 kuvatuista materiaaleista. Komposiittimateriaalin tavoitteena on yhdistää kahden tai useamman materiaalin hyvät ominaisuudet metallien uuttoon varten.

Kuten kaikilla uusilla sorbenteilla, myös komposiittimateriaaleilla pyritään ennen kaikkea parantamaan uuton selektiivisyyttä ja adsorptiotehokkuutta.^{1,111} Komposiitilla voidaan myös pyrkiä parantamaan esimerkiksi materiaalin kestävyyttä vesiliuoksessa tai sen uudelleenkäytettävyyttä.^{72,76} Varsinkin nanopartikkelien hallinta on helpompaa, kun ne sidotaan johonkin toiseen materiaaliin.

Materiaaliyhdistelmät ovat olleet viime vuosina erittäin mielenkiintoisia. Taulukkoon 10 on koottu muutamia komposiittimateriaaleja. Mikäli alkuperäisjulkaisussa on laskettu määrittämenetelmän toteamisrajat ja materiaalin adsorptiokapasiteetit eri metalleille, ne on myös esitetty taulukossa 10.

Taulukko 10. Komposiittimateriaaleja metallien kiinteäfaasiuutossa.

Viite	Yhdistelmä	Yhdisteet	Näytematriisi	Analyttinen menetelmä	LOD (µg/L)	Adsorptiokapasiteetti (mg/g)
72	kaupallinen hartsi + silikageeli	Cd(II) Cu(II) Fe(III) Pb(II) Zn(II)	bensiini ja diesel	HF-SPE-ICP-MS	0,1 0,1 1,0 0,03 0,2	ei laskettu
76	grafeenioksidi + silika	Cd(II) Co(II) Cu(II) Mn(II) Ni(II) Pb(II)	luonnonvesiä	HF-SPE-ICP-MS	6,5 (ng/L) 0,39 (ng/L) 0,023 7,5 (ng/L) 0,020 0,028	16 (µg/m) 5,5 (µg/m) 5,6 (µg/m) 4,6 (µg/m) 7,4 (µg/m) 25 (µg/m)
101	magneettinen + polymeeri	Cd(II) Cr(III) Cu(II) Pb(II) Zn(II)	vesinäytteitä, vihanneksia	MSPE-FAAS	0,21 0,36 0,15 0,65 0,23	80 98 201 230 125
111	polymeeri + IIP tai polymeeri + nanopartikkeli	As(V)	jätevesi	d-SPE-GFAAS	ei laskettu	7 20
131	kaupallinen + luonnonmateriaali	Ca(II) Fe(II) Fe(III) Mg(II) Mn(II)	itse valmistettu standardiliuos	SPE-Komplekso-metrinen titraus	ei laskettu	16,49 11,06 4,98 6,92 11,84
132	hiilinanoputki + aktivoitu alumiinioksidi	Cd(II) Cr(VI)	itse valmistettu standardiliuos	d-SPE-FAAS	ei laskettu	229,9 264,5
133	polymeeri + hiilinanoputki	Y(III)	itse valmistettu standardiliuos	d-SPE-ICP-OES	ei laskettu	44,09

4.7 Materiaalien vertailua

Kuten taulukosta 11 nähdään, käytännössä kaikille sorbenttimateriaaleille on helppo tehdä erilaisia fysikaalisia tai kemiallisia modifikaatioita. Lähes kaikkien materiaalien synteesi on myös suhteellisen yksinkertaista tai niitä on kaupallisesti saatavilla.^{4,23,94,113} Luonnon- ja komposiittimateriaalit ovat hyvin heterogeenisiä ryhmiä, joiden vertailu on haastavaa. Tästä syystä taulukkoon 11 on otettu luonnonmateriaaleista aktiivihili.

Jokaisella materiaalilla on kiinteäfaasiuuttoon soveltuva suuri pinta-ala. Tämä näkyy myös materiaalikohtaisina erittäin suurina maksimiadsorptiokapasiteetteina (taulukko 11). Suurimmalla osalla materiaaleista on saavutettu kymmenien–satojen mg/g adsorptiokapasiteetit. Varsinkin grafeenin ja grafeenioksidin kapasiteetit ovat erittäin hyviä. Taulukosta 11 nähdään myös, että suurimmat adsorptiokapasiteetit on saatu seitsemälle eri metallille, eli kuparille(II), kadmiumille(II), sinkille(II), kromille(III ja VI), kullalle(III), lyijylle(II) ja elohopealle(II).

Ehkä hieman yllättäen ionileimattujen polymeerien ja hiilinanoputkien adsorptiokapasiteetit olivat muutamaa poikkeusta lukuunottamatta melko alhaisia (taulukot 4 ja 7, kappaleet 4.3.1 ja 4.4.2). Muillakin materiaaleilla on kuitenkin julkaistu tutkimuksia, joissa kapasiteetti on jäänyt alle 10 mg/g, sillä se on riittävä metallien uuttoon komplekseistakin matriiseista.

Yhteenvedona taulukoiden 2–10 tuloksista voidaan todeta, että alhaiset toteamisrajat ovat seurausta uuttomenetelmän ja sitä seuranneen analyttisen menetelmän yhdistelmästä. Tähän työhön valikoituneissa tutkimuksissa kiinteäfaasiuuttoon oli yhdistetty ICP- tai GFAAS-tekniikoita, joilla on yleisesti ottaen huomattavasti alhaisemmat toteamisrajat kuin tutkijoiden kesken suositulla FAAS-tekniikalla. Sorbenttimateriaaleista varsinkin magneettisilla nanopartikkeleilla on päästy alhaisiin toteamisrajoihin (taulukko 8, kappale 4.4.3).

Jokaisella uudella sorbenttimateriaalilla on myös huonoja puolia. Materiaalin vuotaminen on yleinen ongelma varsinkin fysikaalisten modifikaatioiden tai ionileimattujen polymeerien kanssa. Tämän välttämiseksi on suositeltavampaa käyttää kemiallista funktionalisointia. Silika, magneettiset nanopartikkelit, grafeeni ja grafeenioksidi sekä aktiivihili suorastaan edellyttävät pinnan modifiointia, tai ne eivät toimi uutossa odotetulla tavalla.

Taulukko 11. Eri kiinteäfaasiuutossa käytettyjen sorbenttimateriaalien hyviä ja huonoja puolia.^{1,4,6,7,11,16–18,23,24,27,37,60,65,66,68,69,72,76,77,85,94,102,106,108,109,111,113,115} Taulukkoon on myös valittu taulukoissa 2–10 esiintyneistä adsorptiokapasiteeteista suurin kunkin materiaalin osalta.

Materiaali	Hyvät puolet	Huonot puolet	Suurin ads. kapasiteetti
PS-DVB	<ul style="list-style-type: none"> - helposti saatavilla kaupallisesti - hyvä adsorptiokapasiteetti, suuri pinta-ala - hyvä kemiallinen ja fysikaalinen kestävyys - pinnan helppo modifiointi - regenerointi mahdollista 	<ul style="list-style-type: none"> - fysikaalinen modifiointi ei pysyvää → materiaali voi vuotaa - mahdollisia steerisiä esteitä kompleksin muodostumisessa 	361 mg/g Cu(II) ¹¹⁹
Modifioitu silika	<ul style="list-style-type: none"> - helposti saatavilla kaupallisesti - suuri pinta-ala ja huokoisuus - hyvä mekaaninen ja terminen kestävyys - nopea ja selektiivinen adsorptio/desorptio - pinnan helppo modifiointi, adsorboi metalleja hieman ilman modifiointiakin - materiaali ei turpaa 	<ul style="list-style-type: none"> - huono pH-ääripäiden kestävyys - poolisten yhdisteiden huono läpäisevyys ilman modifiointia - fysikaalinen modifiointi ei pysyvää → materiaali voi vuotaa 	99,91 mg/g Cd(II) ⁶⁶
IIP	<ul style="list-style-type: none"> - ennalta määrätty erinomainen selektiivisyys - helppo synteesi - hyvä kemiallinen ja mekaaninen kestävyys - alhaiset käyttökustannukset - automatisointi mahdollista 	<ul style="list-style-type: none"> - yhdisteen sitoutuminen voi heiketä huonon liukoisuuden tai ristisidosten takia - adsorption/desorption monimutkaisuus - sitoutumiskohtien diversiteetti - materiaalin vuotaminen templaatin heikon huuhtoutumisen takia 	68,6 mg/g Zn(II) ²³
Muut polymeerit	<ul style="list-style-type: none"> - helppo synteesi ja modifiointi - suuri adsorptiopinta-ala - hyvä fysikaalinen ja kemiallinen kestävyys 	<ul style="list-style-type: none"> - synteesitavasta riippuen partikkelien kokojakauma voi olla suuri - synteesiin kuluu aikaa ja liuottimia - dispersiivisessä uutossa materiaalia on vaikea erottaa liuoksesta 	188,9 mg/g Cr(III) ¹²²
Grafeeni & grafeeni-oksidi	<ul style="list-style-type: none"> - erittäin suuri pinta-ala, levyn molemmat puolet ovat käytössä adsorptiossa - hyvä terminen kestävyys - pinta on helposti modifioitavissa - puhdas synteesi 	<ul style="list-style-type: none"> - ilman pinnan modifiointia materiaali kerääntyy helposti yhteen ja uuttaa poolisia yhdisteitä heikosti 	1076,7 mg/g Au(III) ¹⁰⁴
Hiilinano-putket	<ul style="list-style-type: none"> - suuri pinta-ala ja sisätilavuus - hyvä mekaaninen kestävyys - pinnan helppo modifiointi - jonkin verran saatavilla kaupallisesti 	<ul style="list-style-type: none"> - yksiseinäisten nanoputkien synteesissä ja hapettamisessa hankaluuksia - ilman pinnan modifiointia materiaali kerääntyy helposti yhteen ja uuttaa poolisia yhdisteitä heikosti 	39,4 mg/g Cu(II) ⁹⁹
Magneettiset nanopartikkelit	<ul style="list-style-type: none"> - partikkelit on helppo poistaa liuoksesta magneetilla → uudelleenkäytettävyys - suuri pinta-ala ja adsorptiokapasiteetti - hyvä selektiivisyys - pinnan helppo modifiointi 	<ul style="list-style-type: none"> - ilman pinnan modifiointia partikkelit kerääntyvät helposti yhteen ja hapettuvat → magnetismi ja dispersio heikkenevät - partikkelien kokojakaumassa hajontaa - epäpuhtaudet ja rakenteelliset viat 	160 mg/g Pb(II) ¹⁰⁸
Aktiivihili	<ul style="list-style-type: none"> - suuri adsorptiokapasiteetti - uuttoon sopiva mikrohuokoinen rakenne - adsorptiota voidaan tehostaa pinnan modifikaatioilla tai pH:ta säätämällä 	<ul style="list-style-type: none"> - ominaisuuksien eräkohtaisuus synteesi-menetelmistä ja raakamateriaalista johtuen - käsittelemättömänä pooliton materiaali → ei adsorboi metalleja 	300,9 mg/g Hg(II) ¹⁰⁶
Komposiitit	<ul style="list-style-type: none"> - selektiivisyyden, adsorptiotehokkuuden, kestävyys tai hallittavuuden parantaminen eri materiaaleja yhdistelemällä 	<ul style="list-style-type: none"> - synteesi voi olla haastavaa ja aikaa vievää - kirjallisuudesta ei välttämättä löydy apua synteesiin 	264,5 mg/g Cr(VI) ¹³²

5. SOVELLUKSET

5.1 Kokonaismetallipitoisuus

Kappaleen 4 taulukoista 2–10 nähdään, että kiinteäfaasiuuttoa on sovellettu lukuisten metallien määrittämiseen. Suurimmassa osassa tutkimuksia oli analysoitu useampaa kuin yhtä metallia. Useimmin toistuvat yhdisteet olivat erityisesti kadmium(II), kupari(II), nikkeli(II), lyijy(II) ja sinkki(II). Muutamia harvinaisempiakin metalleja oli tämän työn julkaisuissa analysoitu. Tällaisia yhdisteitä olivat kulta(III),¹⁰⁴ elohopea(II),^{106,107,127} seleeni(IV),^{5,77} antimoni(III),⁷⁷ platina(IV),¹²⁰ palladium(II),¹⁶ rutenium(III),¹¹³ yttrium(III),¹³³ uraani(VI)¹²⁵ ja telluuri(IV).⁷⁷

Monia kappaleessa 4.2–4.5 mainittuja uusia sorbenttimateriaaleja oli testattu ainoastaan itse valmistetuissa standardiliuoksissa.^{3,4,65,118,120,124–126,131–133} Vaikka näissä tutkimuksissa saatiin osittain erinomaisia adsorptiokapasiteetteja, ei menetelmille voitu laskea toteamisrajoja. Tällöin kyseisten materiaalien soveltaminen erilaisille näyttematriiseille on vielä osoittamatta.

Mikäli kiinteäfaasiuuttoa oli sovellettu oikeaan näytteeseen, oli se useimmiten järvi-, joki-, lähde-, meri-, kaivo-, hana-, pullo- tai jätevetä.^{mm. 1,2,7,11,18,23,25,39,40,77,103,113,116,119,121–123,128,130} Myös sertifioituja referenssinäytteitä (CRM) käytettiin laajasti. Vesinäytteiden matriisi on huomattavasti elintarvike- tai biologisten näytteiden matriisia yksinkertaisempaa, vaikka sielläkin esiintyy runsaasti metallien kanssa kilpailevia kationeja (kappale 3.2.6). Vesinäytteiden yleisyys johtunee varsinkin juoma- ja jätevesille asetuista metallien maksimipitoisuuksista, joilla on suora yhteys terveyteen ja luonnonsuojeluun. Tähän työhön valikoituneissa julkaisuissa juomavedelle annetut raja-arvot eivät ylittyneet.

Muutama tutkimus on syytä nostaa esiin vesinäytteiden analyysistä. Kolmessa tutkimuksessa käytettiin FAAS-menetelmää metallinmäärittämiseen. Behbahani työryhmineen sovelsivat ionileimattua polymeeria sinkin(II) uuttamiseen jokivedestä.²³ Menetelmän toteamisraja oli alhainen, vain 0,15 µg/L, ja sorbentin adsorptiokapasiteetti 68,6 mg/g. Daşbaşı ym. 2016 tutkimuksessa määritettiin kadmiumia(II), kobolttia(II), kromia(III), kuparia(II), rautaa(III), mangaania(II), lyijyä(II) ja sinkkiä(II) jätevedestä.¹⁰³ Uuttomateriaalina käytetty itse syntetisoitu kelatoiva harts antoi alhaisimman toteamisrajan

kadmiumille(II) ja koboltille(II) (0,65 µg/L) ja korkeimman kromille(III) (1,90 µg/L). Menetelmällä saatiin erittäin hyvät adsorptiokapasiteetit: heikoimmillaan 9,61 mg/g koboltille(II) ja parhaimmillaan 77,3 mg/g mangaanille(II). Molalein työryhmän tulokset kadmiumille(II), kromille(III), kuparille(II), lyijylle(II) ja sinkille(II) olivat näistä kolmesta kuitenkin selvästi parhaat.¹⁰¹ Toteamisrajat olivat 0,15–0,65 µg/L (kupari(II)–lyijy(II)) ja adsorptiokapasiteetit 80–230 mg/g (kadmium(II)–lyijy(II)). He käyttivät joki-, kaivo- ja pulloveden uuttoon magneettista grafeenioksidia, joka oli pinnoitettu polymeerilla.

Habilan ja Tun työryhmät määrittivät metalleja vesinäytteistä ICP-tekniikoilla.^{108,109} Habilan ym. tutkimuksessa toteamisrajat kadmiumille(II), kuparille(II), lyijylle(II) ja sinkille(II) olivat 0,041–0,082 µg/L (kadmium(II)–lyijy(II)). Tun ym. julkaisussa kromin(III), kuparin(II), raudan(III) ja lyijyn(II) toteamisrajat olivat pienimmillään 0,15 µg/L kromille(III) ja suurimmillaan 0,41 µg/L kuparille(II). Habila ym. käyttivät sorbenttina magneettista nanopartikkelia, jolloin adsorptiokapasiteetit olivat vähintään 25 mg/g (kuparille(II)) ja korkeintaan 160 mg/g (lyijylle(II)). Tu ym. saivat kemiallisesti modifioidulla aktiivihiilellään 17,3–77,8 mg/g kapasiteetit (lyijy(II)–rauta(III)).

Selluloosan jälkeen luonnossa toiseksi runsaimmin esiintyvä polymeeri on lingiini.² Lingiini yksistään ja komposiittimateriaalina on herättänyt mielenkiintoa esimerkiksi vesienkäsittelymateriaalina. Admassien työryhmän tutkimuksessa lingiini sitoi lyijyä(II) vesinäytteistä sähkökemiallisesti avustetun uuton kautta jopa 69 mg/g.²

Mm. edellä mainittujen tutkimusten perusteella erilaisten vesimatriisien uuttoon on lukuisia hyviä sorbenttimateriaaleja. Useissa tutkimuksissa metalleja oli kuitenkin analysoitu vesinäytteiden lisäksi myös jostain kompleksimmasta matriisista. Taulukkoon 12 on koottu tämän työn julkaisuista erilaisille moniyhdisteisisille matriiseille käytetyt sorbenttimateriaalit ja niillä analysoidut metallit. Modifoitu silika, grafeeni ja grafeenioksidi eivät sovellu kompleksisille matriiseille, ja sen vuoksi tämän työn julkaisut eivät käsittele niiden käyttöä metallinmäärityksessä.

Edellä mainitut vesimatriisissa hyvin toimineet uuttomateriaalit Behbahanin ym. ja Daşbaşın ym. 2016 tutkimuksista uuttivat myös elintarvikkeita tehokkaasti.^{23,103} Työryhmät analysoivat kadmiumia(II), kobolttia(II), kromia(III), kuparia(II), rautaa(III), mangaania(II), lyijyä(II) ja sinkkiä(II) mm. vihanneksista, punaisesta lihasta, maitotuotteista ja CRM

teenlehdistä yli 95 % saannoilla. Daşbaşı ym. 2016 näytteissä oli luontaisesti eniten sinkkiä(II) (4,20–31,2 mg/g) ja rautaa(III) (2,67–4,46 mg/g), mutta alle 0,72 mg/g muita metalleja. Behbahanin näytteissä sinkkiä(II) oli 33,7–521,2 µg/kg.

Taulukko 12. Määritettyjä metalleja ja käytettyjä sorbenttimateriaaleja komplekseista näytematriiseista.

Matriisi	Yhdisteet	Sorbentti
veri, plasma, virtsa, hiukset	Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(II), Hg(II), Ni(II), Pb(II)	Polymeeri ^{17,40} Magneettinen nanopartikkeli ¹⁰⁵ Selluloosa ¹⁰⁷
bensiini ja diesel	Cd(II), Cu(II), Fe(III), Ni(II), Pb(II), Zn(II)	Selluloosa ¹²⁹ Komposiitti ⁷²
maaperä, sedimentti, malmi	Au(III), Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(II), Fe(III), Mn(II), Ni(II), Pb(II), Pd(II), Zn(II)	Modifioitu silika ³⁹ IIP ²³ , Polymeeri ¹¹² Grafeeni/grafeenioksidi ¹⁶ Hiilinanoputki ^{110,114} Aktiivihili ¹⁰⁹
hedelmät, vihannekset, kasvit	Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(II), Fe(II), Fe(III), Mn(II), Ni(II), Pb(II), Ru(III), Zn(II)	PS-DVB ^{8,12,15,117} IIP ^{23,113} , Polymeeri ^{17,103,112} Hiilinanoputki ^{13,99,114,116} Magneettinen nanopartikkeli ¹⁶ Zeoliitti ¹ , Aktiivihili ⁹⁷ Komposiitti ¹⁰¹
maitotuotteet	Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(II), Fe(III), Mn(II), Pb(II), Zn(II)	IIP ²³ Polymeeri ^{17,103}
punainen liha, kala	Cd(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II)	PS-DVB ⁸ IIP ²³ , Aktiivihili ¹¹⁵
muut elintarvikkeet	Cd(II), Co(II), Cu(II), Fe(III), Mn(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II)	PS-DVB ⁸ Hiilinanoputki ^{114,116} Magneettinen nanopartikkeli ¹⁰⁸ Aktiivihili ⁹⁷
prosessivesi	Cu(II), Ni(II)	Modifioitu silika ⁶⁰ , IIP ¹⁰²

Kuten kappaleessa 4.7 jo todettiin, adsorptiokapasiteetin ei ole pakko olla yli 10 mg/g, jotta metallien saanto kompleksisista matriiseista on hyvä. Daşbaşı ym. 2015 tutkimuksessa elintarvikkeiden kadmium- ja lyijypitoisuudet olivat pääosin alle 2,0 µg/g, mutta niiden saannot olivat vähintään 95 % SPE-FAAS-menetelmällä.⁸ Sorbenttimateriaalina heillä oli kaupallinen PV-DVB-harts, jonka adsorptiokapasiteetit olivat 6,90 ja 4,21 mg/g. Marahelin ym. artikkelissa uutettiin seitsemää metallia pavuista ja herneistä, hiuksista ja maidosta Sciffin emäksellä modifioidulla polymeerilla.¹⁷ Alle 0,5 µg/g metallipitoisuuksilla d-SPE-FAAS-menetelmä tuotti 102–104,5 % saantoja, vaikka materiaalin adsorptiokapasiteetit olivat alle 3 mg/g.

5.2 Metallien spesiaatioanalyysi

Taulukkoon 13 on koottu muutama esimerkkitutkimus metallien spesiaatioanalyysistä viime vuosilta. Valituissa tutkimuksissa on käytetty kappaleessa 2.2.2 kuvattuja erottelutekniikoita. Taulukosta 13 nähdään, että spesiaatioanalyysia on sovellettu vaihteleviin matriiseihin ja eri metalleille alhaisilla toteamisrajoilla. Tyypillinen esimerkki on elohopean spesiesten analyysi kalasta, sillä metallin tiedetään rikastuvan ravintoketjussa.¹³⁴ Epäorgaaninen elohopea on myrkyllistä, mutta biokemiallisten muokkausten seurauksena se voi muuttua vielä myrkyllisemmäksi metyyli- tai etyylielohopeaksi.⁸³ Santoyon työryhmän tutkimuksessa elohopean pitoisuus kalanäytteissä oli alle EU:n salliman rajan (kappale 1): $227,1 \pm 9,3 \text{ } \mu\text{g/kg}$ ja $126,2 \pm 10,8 \text{ } \mu\text{g/kg}$ märkápainoa kohti.¹³⁴ Kuivapainoon suhteutettuna elohopean pitoisuus näytteissä kuitenkin ylitti sallitun $0,50 \text{ mg/kg}$ pitoisuuden.

Taulukko 13. Esimerkkejä metallien spesiaatioanalyysistä.

Viite	Yhdisteet	Näytematriisi	Analyytin menetelmä	LOD
55	Metallikompleksit: Cu(II) Ni(II) Zn(II)	kasveja	HILIC-ESI-MS	ei laskettu
58	Metallikompleksit: Cu, Fe, Mn, Zn, Mo	kasvin juuret	CE-MS ja ESI-TOF-MS	ei laskettu
59	Metallikompleksit: Co(II), Cu(II) Fe(III), Mn(II) Ni(II), Zn(II)	itse valmistettu standardiliuos	CE-ESI-MS ja CE-ICP-MS	$0,1\text{--}1,2 \text{ } \mu\text{mol/l}$
62	As(III)/As(V) Cr(III)/Cr(VI) Sb(III)/Sb(V)	jokivesi, sedimentti	HPLC-ICP-MS	ei laskettu
82	Metallikompleksit: Cu, Fe, Mn, Zn	rehu	CE-ICP-MS	$0,05\text{--}0,2 \text{ } \mu\text{g/L}$
83	MeHg EtHg Hg(II)	hanavesi	d-SPE-CE-ICP-MS	$0,009 \text{ } \mu\text{g/L}$ $0,011 \text{ } \mu\text{g/L}$ $0,007 \text{ } \mu\text{g/L}$
134	MeHg Hg(II)	kala	LC-ICP-MS	$0,7 \text{ } \mu\text{g/L}$ $0,8 \text{ } \mu\text{g/L}$
135	MeHg EtHg Hg(II)	hiukset	LC-ICP-MS	10 ng/g 32 ng/g 15 ng/g

6. JOHTOPÄÄTÖKSET KIRJALLISESTA OSIESTA

Kappaleessa 2.2.1.1 todettiin FAAS:n olevan yleinen analyysimenetelmä metallien määrittämisessä mm. sen yksinkertaisuuden ja edullisuuden vuoksi. Asia todetaan tämänkin Pro gradu -työn puitteissa, sillä lähes jokainen uusi kiinteäfaasiuuttosysteemi sorbenttimateriaaleineen oli liitetty FAAS:lla tehtyihin tutkimuksiin. Myös perinteinen kolonniuutto oli dispersiivistä kiinteäfaasiuuttoa suositumpi esikäsittelymenetelmä. Magneettinen ja ontokuitu-uutto ovat kuitenkin yhä yleisempiä tekniikoita, joten muutaman vuoden päästä tilanne voi olla toinen. Koskaan ei tule olemaan universaalia kiinteäfaasiuuttomenetelmää, koska näytteen esikäsittely riippuu vahvasti analyytisistä tarpeista.⁶⁹ Päinvastoin, aina on tarve erilaisille selektiivisille, luotettaville ja herkille esikäsittely- ja analyysimenetelmille.

Metallien spesiaatioanalyysiin on jo olemassa tehokkaita erottelutekniikoita ja detektoreita, kuten LC- ja CE-menetelmiä. Vaikka kromatografisten kolonnien erotuskyky paranee koko ajan, niitä kehitetään usein orgaanisen analytiikan ehdoilla. Tulevaisuudessa kehitystyöhön on paneuduttava epäorgaanisesta näkökulmasta, jotta vähemmän käytetyt HILIC- ja monoliittiset stationäärifaasit soveltuisivat entistä paremmin spesiaatioanalyysiin, joille on suurta tarvetta. Metallispesiesten analyysi onnistuu jo nyt alhaisilla toteamisrajoilla (taulukko 13, kappale 5.2), mutta herkkyyttä voidaan yhä parantaa LC-menetelmän ja kapillaarielektroforeesin liitännäsystemejä kehittämällä.

Kappaleessa 3.2.2 kuvailtiin pH:n vaikutusta sekä sorbenttimateriaalin että tutkittavien yhdisteiden varaukseen, millä on ratkaiseva merkitys uuttotehokkuuteen ja -selektiivisyyteen. Vaikka varausten muuttuminen pH:n mukaan on hyvin tiedossa, kappaleessa 3.2.2 kuvattuja ongelmia emäksisessä pH:ssa ei havaittu monessa tutkimuksessa. Esimerkiksi Ozcan työryhmineen uuttivat rautaa(III), kuparia(II), mangaania(II) ja lyijyä(II) mm. luonnonvesistä kaupallisesti saatavilla modifioimattomilla hiilinanoputkilla pH:ssa 2–10.¹¹⁴ Metallionien saannot olivat parhaat pH:ssa 9, vaikka häiritseviä metallihydroksideja pitäisi muodostua selvästi emäksisissä olosuhteissa. Tämä johtunee siitä, että kelatointi ei ole ainoa kiinteäfaasiuutossa vaikuttava mekanismi (kappale 3.1).

Suurimmassa osassa kirjallisen osion tutkimuksia kiinteäfaasiuuton olosuhteita optimoitiin parametri kerrallaan. Yleensä ensin optimoitiin näyteliuoksen pH ja sen jälkeen mm.

sorbentin ja näytteen määrä, eluentin tyyppi ja tilavuus sekä virtausnopeudet. Tällainen lähestymistapa on kuitenkin aikaa vievää ja kuluttaa paljon reagensseja. Esimerkiksi Behbahanin, Molalein ja Nomngongon työryhmien tutkimuksissa kiinteäfaasiuuton parametrit oli optimoitu laskennallisesti.^{23,72,101} On todennäköistä, että tulevaisuudessa käytetään yhtä enemmän laskennallisia malleja optimiolosuhteiden säätämiseksi. Tällöin uuttotekniikatkin luultavasti paranevat.

Pro gradu –työn kirjallisessa osiossa esiteltiin vuosina 2007–2017 julkaistuja uusia sorbenttimateriaaleja ja niiden käyttökohteita metallien kiinteäfaasiuutossa. Jokaisella viime vuosina kehitetyllä sorbentilla on omat etunsa, kuten taulukosta 11 (kappale 4.7) käy ilmi. Kirjallisessa osiossa esiteltyjen sorbenttimateriaalien adsorptiokapasiteeteissa esiintyi variaatiota, mutta niillä on saavutettu erinomaisia uuttotehokkuuksia lukuisille metalleille eri matriiseissa. Sorbenttimateriaaleilla oli uutettu lähinnä luonnonvesiä, mutta myös jonkin verran kompleksimpiakin matriiseja, kuten kasveja, elintarvikkeita, maaperää ja biologisia näytteitä. Metallien ja niiden spesiesten määrittäminen varsinkin biologisista näytteistä on edelleenkin harvinaista, sillä sorbenttimateriaaleilta vaaditaan parempaa selektiivisyyttä, suurempaa kapasiteettia ja parempaa rikastusastetta.³⁷

Uusille sorbenteille on jatkuvasti kehitteillä uusia esikäsittelytekniikoita ja synteessimenetelmiä, jotta selektiivisyyttä ja muita ominaisuuksia voitaisiin parantaa.⁶⁹ Sorbenttimateriaalien yhdistäminen sekä kemialliset ja fysikaaliset modifikaatiot tuottavat koko ajan uusia materiaaleja, mikä kehittää kiinteäfaasiuuttoa nopeasti.^{27,28} Uusien sorbenttimateriaalien soveltaminen teollisuusmittakaavaan on yksi kehittämiskohteista. Tällä hetkellä suurin osa tutkimuksista keskittyy analyttiseen tai laboratorioskaalaan.

Magneettinen kiinteäfaasiuutto yleistyy tulevaisuudessa varmasti monesta syystä. Sorbentilta odotetaan parempaa selektiivisyyttä ja käytettävyyttä, jotta uuttoprosessi on yksinkertainen ja virheen mahdollisuuksia on vähemmän.⁶⁹ MSPE on keino pienentää esimerkiksi kontaminaation mahdollisuutta, sillä sorbenttia pidetään koko ajan samassa astiassa. Uusilta sorbenteilta toivotaan myös vähemmän uuttovaiheita, jotta saadaan yhdisteiden samanaikainen eristys ja rikastus ja säästetään koko analyysiin kuluva aika. Magneettisella kiinteäfaasiuutolla analyysiin kuluva aika lyhenee merkittävästi, sillä sorbentti on helppo erottaa näytteestä ja eluentista.

Vihreän kemian mukaisesti koko analyttisen prosessin aikana pyritään pienentämään orgaanisten liuottimien kulutusta sekä myrkyllisen ja vaarallisen jätteen muodostumista.⁶⁹ Vihreä analyttinen kemia on tavoitteena myös uusien esikäsittelymenetelmien kehityksessä.⁸⁵ Tältä kannalta kiinteäfaasiuuton käyttö on huomattavasti neste-nesteuuttoa tai muita kappaleessa 2.3 lueteltuja esikäsittelytekniikoita suotavampaa. Vihreään kemiaan kuuluu myös analyysi- ja esikäsittelytekniikoiden miniatyrisointi, joka on selkeä suuntaus koko analyttisen kemian alalla.^{28,37,98} Miniatyrisointi korvaa nykyiset esikäsittelymenetelmät ja kalliit instrumentit, jotka ovat usein epäkäytännöllisiä ja hankalia. Tähän suuntaukseen nanomateriaalit sopivat oivallisesti.⁹⁴ Miniatyrisointi on myös biologisten näytteen analyysin kannalta tärkeä trendi, sillä silloin tarvitaan vain mikrolitroja näytettä.

Ionileimatuilla polymeereilla voidaan selektiivisesti ja tehokkaasti saavuttaa metalli-ionien hyvä erotus ja saannot erilaisissa matriiseissa.²⁴ IIP-materiaalien laajempi soveltaminen vaatii vielä kehitystä mm. synteessin parantamiseksi. Jos leimaus tehdään orgaanisessa liuottimessa, mutta materiaalin ja metalli-ionin tasapaino muodostuu vedessä, sitova mekanismi ja ionin tunnistaminen voi olla erilaista. Nopeaa adsorptiota ja desorptiota varten on löydettävä synteessimenetelmiä, jotka tuottavat polymeereja nopeammin.

Hiilinanoputkien käyttö metallien kiinteäfaasiuutossa lisääntyy varmasti tulevaisuudessa.²⁸ Hiilinanoputkia on jo saatavilla kaupallisesti,¹¹⁴ mutta niiden puhdistus- ja karakterisointimenetelmiä sekä uuton automatisointia on vielä kehitettävä. Hiilipohjaiset nanomateriaalit ovat jossain määrin myrkyllisiä ympäristölle ja nisäkkäille.²⁷ Koska hiilinanoputkia sovelletaan nykyisin hyvin paljon eri aloilla, tarvitaan tutkimuksia, joissa käsitellään hiilinanoputkien vaikutuksia elävissä organismeissa ja ympäristössä. On siis kehitettävä menetelmiä, joissa hiilinanoputkista tulee tutkittavia yhdisteitä.

7. YHTEENVETO KIRJALLISESTA OSIOSTA

Tämän työn kirjallisessa osiossa käsiteltiin metallinmäärityksessä yleisimmin käytettyjä analyysi- ja esikäsittelytekniikoita. Kokonaismetallipitoisuuksien määrittämisessä yleisimpiä tekniikoita ovat viime vuosina olleet AAS- ja ICP-tekniikat. Metallien spesiaatioanalyysissa on käytetty erilaisia erottelutekniikoita – kuten kromatografista ja kapillaarielektroforeettista erotusta – yhdistettynä ESI-MS- tai ICP-MS-detektoriin. Näitä analyysimenetelmiä varten eri näytematriiseissa esiintyvät metallit on yleensä konsentroitava ja eristettävä matriisin aiheuttamista häiriöistä. Työssä esiteltiin metallinmäärityksessä sovellettavista esikäsittelytekniikoista neste-nesteuuttoa, samepisteuuttoa, saostamista ja kiinteäfaasiuuttoa.

Esikäsittelymenetelmistä paneuduttiin tarkemmin kiinteäfaasiuuttoon. Kiinteäfaasiuutto voidaan toteuttaa perinteisesti kolonnissa, dispersiivisesti, magneettisesti tai onton kuidun avulla. Kaikissa tapauksissa uuton aikana muodostuu metallia kelatoiva kompleksi tai muita ei-kovalenttisia vuorovaikutuksia. Työn kirjallisessa osiossa käsiteltiin uuttotehokkuuteen ja -selektiivisyyteen eniten vaikuttavia tekijöitä, joista merkittävimmät ovat sorbenttimateriaali ja näyteliuoksen pH.

Kirjallisessa osiossa käytiin läpi kiinteäfaasiuutossa viime vuosina käytettyjä uusia sorbenttimateriaaleja. Monissa näistä materiaaleista sorbenttimateriaalin pintaa oli modifioitu kemiallisesti tai fysikaalisesti. Tämän takia työssä käsiteltiin lyhyesti sorbenttimateriaalin karakterisoinnissa käytettäviä tekniikoita. Uusimmista materiaaleista työssä tarkasteltiin modifioitua PS-DVB:ia, modifioitua silikaa, tavallisia ja ionileimattuja polymeereja, hiilipohjaisia nanomateriaaleja, magneettisia nanopartikkeleita, luonnonmateriaaleja – kuten selluloosaa ja aktiivihiihtä – sekä eri materiaalien yhdistelmistä muodostettuja komposiittimateriaaleja.

Lopuksi kirjallisessa osiossa tarkasteltiin uusien sorbenttimateriaalien sovelluksia eri näytematriiseille. Työssä esiteltiin muutama tutkimus myös spesiaatioanalyysista. Viimeisenä kirjallisessa osiossa tarkasteltiin kiinteäfaasiuuton tulevaisuuden näkymiä. Vaikka monilla uusilla sorbenttimateriaaleilla on saavutettu hyvä uuttotehokkuus ja selektiivisyys, kehittämisen varaa on edelleen.

II. KOKEELLINEN OSIO: METALLIEN MÄÄRITYS BOORIHAPPOPITOISISTA VESISTÄ ICP-MS:LLA

8. JOHDANTO

8.1 Tutkimuksen tausta ja tavoite

Loviisan ydinvoimalaitoksella on kaksi VVER-440-tyyppistä painevesireaktoria. Loviisan voimalaitoksella käyttökemian ryhmän tärkeimpiä tehtäviä on tarkkailla, että prosesseissa ylläpidettävät vesikemialliset olosuhteet soveltuvat polttoaineelle ja erilaisten prosessijärjestelmien materiaaleille.¹³⁶ Käyttökemiaryhmä varmistaa vesipiirien pintojen eheyden mm. analysoimalla viikoittain korroosiotuotteiden pitoisuuksia prosessivesistä ja –järjestelmistä. Viikoittain primäärijäähdysteestä tehtäviä metallianalyyseja ovat raudan, nikkelin, kuparin ja kromin määrittäminen. Metallipitoisuudet ovat ajosyklin aikana tyypillisesti alle 10 µg/L. Vuosihuoltojen aikaan analysoidaan edellä mainittujen metallien lisäksi mangaania, kobolttia, antimonia ja hopeaa useita kertoja päivässä. Suurin osa metalleista on liuenneessa muodossa, mutta osa esiintyy kiintoaineena.

Pro gradu -työn kokeellisessa osiossa keskitytään metallianalytiikkaan boorihappopitoisesta primäärijäähdysteestä ja muista boorihappoa sisältävistä prosessivesistä. Boorin ¹⁰B-isotoopin avulla hallitaan reaktorin polttoaineen reaktiivisuutta. Boorihappo on kiinteä yhdiste, joka vesimatriisiin liuenneena kiteytyy helposti laitteistojen pinnoille ja häiritsee metallinmäärittystä sen suuren pitoisuuden vuoksi. Esimerkiksi hätävesiakkujen sisältämä vesi on boorihappo-pitoisuudeltaan n. 40 g/kg. Boorihapon pitoisuus primäärijäähdytteessä on maksimissaan noin 14 g/kg. Vuosihuoltoon siirryttäessä primääripiirin pH alenee alkalien poiston ja boorihapon pitoisuuden kasvun seurauksena. Lisäksi lämpötila laskee. Tällöin korroosiotuotteet irtoavat putkistojen sisäpinnoilta, ja metallipitoisuudet voivat nousta jopa satoihin µg/L.

Primäärijäähdyste sisältää metallien ja boorihapon lisäksi muitakin yhdisteitä. Primääripiiriin muodostuu jonkin verran litiumia ¹⁰B:n ydinreaktion kautta. Piiriin pääsee myös natriumia kaliumhydroksidin epäpuhtautena. Kokonaisalkalisuus muodostuu litiumista, natriumista ja vedyn muodostamiseen käytetystä ammoniakista, ja sen suuruus on tyypillisesti noin 15–30 mg/kg. Näistä suurin pitoisuus on ammoniakilla, jonka osuus kokonaisalkalisuudesta on

yleensä 12–25 mg/kg. Lisäksi primäärijäähyte sisältää jonkin verran epäpuhtausanioneja Cl^- , F^- ja SO_4^{2-} (alle 5 $\mu\text{g/L}$), orgaanista ainesta noin 100 $\mu\text{g/L}$ ja partikkelimuotoista kiintoainesta alle 0,2 mg/kg.

Loviisan ydinvoimalassa on perinteisesti määritetty korroosiotuotteita boorihappopitoisista prosessivesistä GFAAS-menetelmällä.¹³⁷ Menetelmässä prosessivesinäytteeseen lisätään fluorivetyhappoa, jolloin boorihappo saadaan haihtumaan korkeassa lämpötilassa. GFAAS-menetelmässä päästään käytännössä täydellisesti eroon häiritsevistä boorihaposta, mutta sillä voidaan analysoida vain yksi metalli kerrallaan. Lisäksi menetelmässä käytettävä fluorivetyhappo on voimakkaasti syövyttävää, mitä voidaan pitää merkittävänä työturvallisuushaittana. Käyttökemiaryhmässä haluttiinkin siirtyä käyttämään ICP-MS:ia, jolla on mahdollista määrittää usea metalli yhden analyysin aikana ilman fluorivetyhapon käyttöä. ICP-MS-laitteistoon voidaan kuitenkin syöttää maksimissaan 2 g/L liuenneita kiinteitä aineita sisältäviä näytteitä,¹³⁸ jolloin prosessivesinäytteitä ei voida syöttää laitteelle sellaisenaan.

Tässä työssä verrattiin kahta esikäsittelymenetelmää, joilla päästään eroon häiritsevistä boorihaposta. Ensimmäisessä menetelmässä boorihappo poistettiin näytematriisista esteröintireaktiolla. Toisessa menetelmässä matriisia laimennettiin näytteensyötön aikana ICP-MS:aan liitettävällä lisäosalla. Tavoitteena oli määrittää luotettavasti sekä pieniä että suuria metallipitoisuuksia boorihappopitoisista vesistä vähintään toisen esikäsittelymenetelmän avulla.

Loviisassa tunnistettiin tarve kolmelle uudelle metallinmääritysmenetelmälle. Kaikki hyväksi koetut menetelmät esikäsittelyineen myös validoitiin tai verifioitiin, jotta ne saatiin Loviisassa mahdollisimman nopeasti käyttöön. Menetelmällä 1 määritettiin kromia, mangaania, kobolttia, rautaa, nikkeliä, kuparia, hopeaa ja antimonin viikoittain maksimissaan 7 g/kg boorihappoa sisältävistä vesistä. Tämän menetelmän pitoisuusalue oli 0,5–5 $\mu\text{g/L}$. Menetelmä 1 soveltui metallinmääritykseen primäärijäähytteestä ja primääripiirin lisävedestä.

Menetelmä 2 soveltui kromin, kobolttin, raudan, nikkelin, kuparin, hopean ja antimonin määritykseen noin 14 g/kg boorihappoa sisältävistä vesistä. Menetelmässä 2 määritettiin

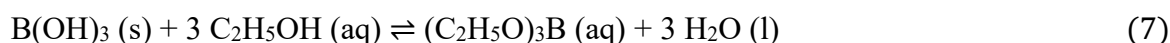
pieniä, alle 20 µg/L metallipitoisuuksia. Tällä menetelmällä metalleja voitiin määrittää ajosyklin aikana lataus- ja polttoainealtaan vesistä.

Menetelmällä 3 analysoitiin kromia, magania, rautaa, nikkeliä ja kuparia yhtä lailla 14 g/kg boorihappoa sisältävistä vesistä. Tämä menetelmä oli kuitenkin isoja, jopa 500 µg/L, pitoisuuksia varten. Näin ollen menetelmää 3 voitiin käyttää primäärijäähdytteen metallipitoisuuksien määrittämiseen vuosihuollon aikana. Menetelmällä 3 voidaan analysoida myös menetelmällä 2 analysoitavia prosessivesiä, mikäli metallipitoisuudet nousevat ajosyklin aikana yli 20:een µg/L.

8.2 Boorihapon esteröintireaktio

Loviisan ydinvoimalassa haluttiin kokeilla boorihapon esteröintireaktion toimivuutta boorihappopitoisille näytteille, sillä esikäsittelymenetelmää käytetään Paksin ydinvoimalassa, Unkarissa.⁵² Paksin voimalassa näytematriisi on samankaltainen kuin Loviisassa ja metallipitoisuudet määritetään ICP-MS:lla. Näin ollen menetelmän ajateltiin sopivan esikäsittelymenetelmäksi myös Loviisassa.

Loviisan ydinvoimalassa kokeiltavan haihdutusmenetelmän pohjana käytettiin Paksin menetelmää. Menetelmässä boorihapon reaktio etanolin kanssa tuottaa boorihapon trietyyliesterin alla olevan reaktioyhtälön mukaisesti.¹³⁹



Syntävä trietyyliboraatti on helposti haihtuva yhdiste. Näin ollen kiinteä boorihappo voidaan poistaa näytteestä lisäämällä näytteeseen etanolia ja haihduttamalla se kuiviin.^{139,140}

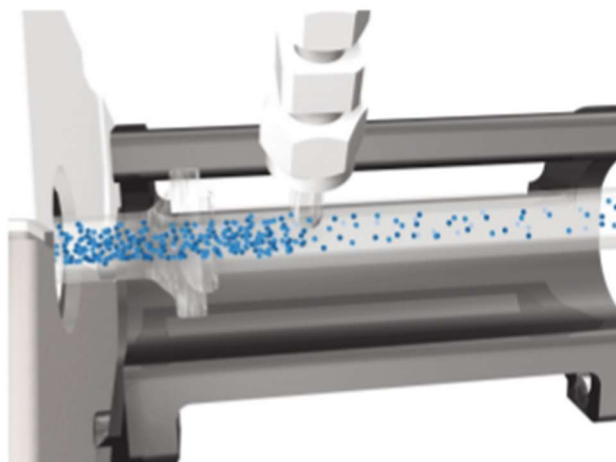
Esikäsittelymenetelmällä saadaan näyte, jonka matriisin suolapitoisuus on niin pieni, että sitä voidaan syöttää ICP-MS:lle ilman boorihapon kiteytymisen haittoja. Näytteitä on myös mahdollista konsentroida haihdutuksen yhteydessä. Riskinä on kuitenkin yhdisteiden menettäminen eri astioiden seinämille. Yhdisteitä saattaa jäädä näytepulloihin, haihdutusmaljalle tai näyteastiaan, jossa haihdutusjäännöstä säilytetään ennen analyysia.

Lisäksi usean eri astian ja pipetin käyttö aiheuttaa kontaminaatiovaaran, joka on minimoitava mahdollisimman puhtaiden työvälineiden käytöllä.

8.3 Aerosolilaimennos

Agilent on kehittänyt aerosolilaimennokseen perustuvan HMI-teknologian näytteille, joissa on paljon liuenneita kiinteitä aineita.¹⁴¹ HMI-teknologian periaate on esitetty kuvassa 5. Näytelaimennos tapahtuu HMI-väliosassa kuivan ja puhtaan argonkaasun avulla. Kaasuvirtaus osuu sumutinkammionla saapuvaan näytesumuun kohtisuorassa, jolloin aerosoli laimenee ennen kuin se kulkeutuu plasmassa. Yhdisteet kulkevat väliosassa tavalliseen tapaan, sillä laimennos kohdistuu suurempikokoisiin matriisin molekyyleihin. Alhaisemmalla aerosolitiheydellä saadaan tavallista häiriönkestävämpi plasma, jossa muodostuu entistä vähemmän mittauksia häiritseviä oksideja.¹⁴²

Alhaisemmasta oksiditasosta on monia hyötyjä. Ensinnäkin matriisin liuenneiden kiinteiden aineiden pitoisuudet voivat olla jopa 30 g/L, eikä etukäteen tehtäviä pullolaimennoksia tarvita. Tämän vuoksi aerosolilaimennos soveltuu erinomaisesti esimerkiksi merivesien^{49,143} ja muiden suolaliuosten¹⁴⁴ sekä geologisten näytteiden¹⁴⁵ suoraan analyysiin. Pitkällä aikavälillä signaali pysyy tasaisempuna ja mittauksen tarkkuus ja toistettavuus paranevat. Muita etuja ovat yhdisteiden parempi ionisaatio plasmassa, suurempi herkkyys sekä alhaisemmat toteamisraajat. Laitteen letkut, kartiot ja ionilinssit on kuitenkin vaihdettava suhteellisen usein.



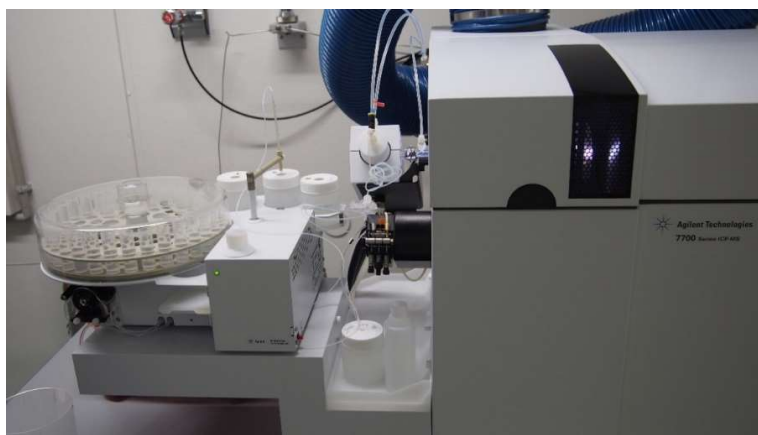
Kuva 5. HMI-väliosassa tapahtuva aerosolilaimennos.¹⁴⁶ Kuvaa käytetty julkaisijan luvalla, © Agilent Technologies, 2013.

Argonkaasuvirtaus on säädettävissä näytematriisin pitoisuuden mukaan. Laimennoskaasun virtaus voidaan säätää voimakkuuksille ”Low”, ”Medium” ja ”High”. Näillä voimakkuuksilla laimennoskaasun virtaus on oletusasetuksilla 0,33; 0,56 tai 0,64 L/min. Samaan aikaan näytesumun virtaus on 0,56; 0,33 tai 0,25 L/min. Kaasuvirtauksia on mahdollista säätää muihinkin arvoihin manuaalisesti. Agilentin mukaan kaasuvirtaus HMI Low sopii näytteille, joissa liuenneita kiinteitä aineita on noin 5–10 g/L.¹³⁸ HMI Medium soveltuu vastaavasti pitoisuuksille 10–15 g/L ja HMI High yli 15 g/L liuenneita kiinteitä aineita sisältäville näytteille.

9. KOKEELLISET MENETELMÄT

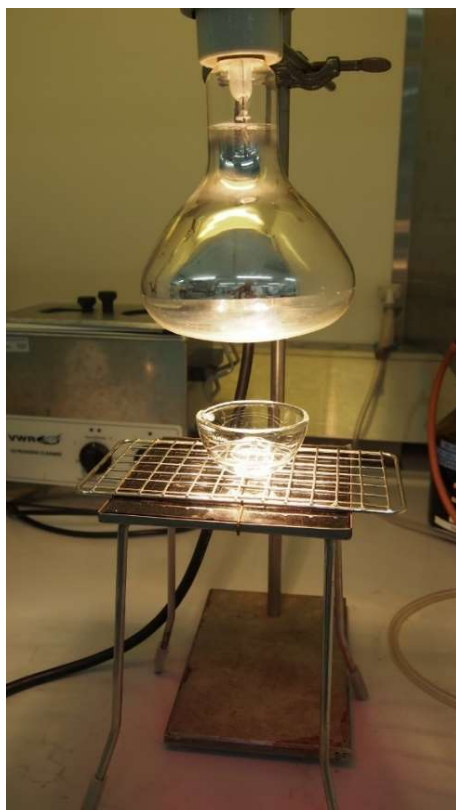
9.1 Laitteistot

Loviisan käyttökemian laboratoriossa on käytössä Agilentin 7700x ICP-MS. Laitteistossa on oktapoli törmäytyskammio, kvadrupolianalysaattori ja elektronimonistindetektor. Törmäytyskammiossa on mahdollista poistaa enemmän häiritseviä matriisin yhdisteitä heliumkaasun avulla. Kun heliumvirtaus on päällä, analyysitapa on englanniksi ”He mode” erotuksena ilman heliumtörmäytystä käytettävään analyysiin ”No gas mode”. On myös mahdollista käyttää korkeaenergista törmäytystä ”HEHe” (”High Energy He”). Tällöin heliumvirtaus on 12 L/min verrattuna tavallisen törmäytyksen heliumvirtaukseen 4 L/min. Laitteistoon asetettiin platinakartiot ja messinkinen ionilinssin pidike analyyseja varten, koska käytössä oli emäksinen huuhteluliuos. Laitteistoa ohjattiin Agilentin MassHunter-ohjelmistolla. Kuvassa 6 näkyy osa laitteistosta mittauksen aikana.



Kuva 6. Agilentin 7700x ICP-MS-laitteisto Loviisan ydinvoimalassa.

Boorihapon esteröintireaktiossa näytteet haihdutettiin vetokaapissa lasisessa upokkaassa infrapunalampan alla (kuva 7). Lampun korkeus oli säädeltävissä, jolloin voitiin vaikuttaa haihtumisnopeuteen. Upokas oli kuumuutta kestävä keraaminen levy ja ristikon päällä noin 10 cm päässä lampusta. Kontaminaation riskin pienentämiseksi haihduttamiseen käytettiin vain yhtä kuumuutta kestävä lasista upokasta, jota ei oltu käytetty muihin tarkoituksiin.



Kuva 7. Haihdutuslaitteisto.

Boorihapon pitoisuuden määrittämisessä käytettiin Metrohmin automaattititraattoria, jossa on kaksi 905 Titrando-titraattoria, Metrohm 800 Dosinomoottorit ja annosteluyksiköt sekä 7815 näytteenvaihtaja. Laitetta ohjattiin Tiamo 2.4-ohjelmistolla.

Näytteiden tai reagenssien punnitsemisessa käytettiin seuraavia vaakoja: Mettler-Toledo PB3002, Mettler-Toledo PB303-S ja Mettler-Toledo AG245. Metallipitoisuuksia määritettiin ICP-MS:n lisäksi Perkin Elmer AA600 GFAAS:lla. Reagenssien pipetoimisessa käytettiin kalibroituja Biohit Picus –automaattipipettejä.

9.2 Reagenssit

Kaikissa työn vaiheissa käytettiin ultrapuhdasta ($18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$) Milli-Q-vettä (Merck Millipore Milli-Q Advantage A10 yhdistettynä Millipore Q-Pod Elementiin). Veden ominaisvastus sekä epäpuhtausmetallien ja orgaanisen aineksen pitoisuus ovat hyvin alhaisia, jolloin voidaan puhua UHP-vedestä ("Ultra High Purity"). Kaikki työssä käytettävät mittapullot puhdistettiin ennen käyttöä. Pullot puhdistettiin pesemällä ne ensin laboratorioastianpesukoneessa, ja pesun jälkeen niitä seisoitettiin 1:1 5 % HCl / 5 % HNO₃ happoseoksessa (laimennettu Merck Emsure ISO HCl, 37 % ja Merck Emsure ISO HNO₃, $\geq 65 \%$) vähintään yön yli. Happopesun jälkeen mittapullot säilytettiin UHP-vedellä täytettynä.

Standardien ja kontrollinäytteiden valmistuksessa käytettiin kahta Agilentin metalli-standardiliuosta (Multi-element calibration standard-2A 8500-6940, 10 mg/L; sekä Calibration mix 1 6610030500, 100 mg/L). Ensimmäisenä mainittu standardiliuos sisälsi seuraavia alkuaineita 5 % HNO₃:ssa: Ag, Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Tl, U, V ja Zn. Toinen standardiliuos sisälsi Sb, Mo, Sn ja Tl 2 % HNO₃:ssa ja 0.5 % HF:ssa. Liuokset yhdistettiin kahdeksi työstandardiksi pitoisuuksiltaan 1 mg/L ja 100 µg/L. Uudet työstandardit valmistettiin vähintään kuukauden välein.

Kalibrointistandardit ja kontrollinäytteet valmistettiin päivittäin 100 ml mittapulloihin laimentamalla työstandardeista. Menetelmässä 1 kalibrointistandardien pitoisuudet olivat 0, 0,5; 1, 2,5 ja 5 µg/L. Menetelmässä 2 kalibrointistandardien pitoisuuksiksi valittiin 0, 0,5; 1, 2,5; 5, 10, 15 ja 20 µg/L. Menetelmässä 3 kalibrointistandardien pitoisuudet olivat 0, 10, 20, 50, 100, 200 ja 500 µg/L. Kontrollinäytteiden pitoisuudet on lueteltu kunkin menetelmän osalta kappaleissa 3.3.2–3.3.4.

Kalibrointistandardeihin, kontrollinäytteisiin ja tarvittaessa näytteisiin lisättiin n. 40 g/L boorihappoliuosta, joka oli valmistettu kiinteästä boorihaposta (Merck Suprapur® 1.00765.0500). Boorihappoliuoksen tilavuus mitattiin joko mittalasilla tai automaattipipetillä. Boorihapon pitoisuus määritettiin titraamalla. Boorihapon titrauksessa käytettiin tarkistettua 0,5 M tai 0,1 M natriumhydroksidia (Merck 1.09138.1000 ja Merck 1.09141.1000).

Sisäisenä standardina (ISTD) käytettiin Agilentin liuosta (Internal standard mix for ICP-MS systems 5188-6525), joka sisälsi 100 mg/L ^6Li , Sc, Ge, Rh, In, Tb, Lu ja Bi 10 % HNO_3 :ssa. Liuoksesta valittiin skandium, germanium ja indium, sillä niiden massaluvut olivat lähimpänä analysoitavien yhdisteiden massoja. Analyysia varten valmistettiin 50 $\mu\text{g/L}$ laimennos, joka syötettiin laitteelle peristalttisella pumpulla erillistä letkua pitkin. Näyte- ja sisäisen standardin letku yhdistyivät T-kappaleessa. Haihdutuskokeissa ISTD lisättiin suoraan kalibroitistandardeihin sekä näytteiden tapauksessa näytepulloihin tai maljalle, jolloin sen pitoisuudeksi tuli 10 $\mu\text{g/L}$.

ICP-MS:n päivittäisessä virityksessä hyödynnettiin Agilentin viritys- ja PA-faktoriliosta (ICP-MS Stock Tuning Solution 5188-6564, 10 mg/L, sekä PA tuning solution set 5188-6524). Virityслиuksen avulla säädettiin mm. herkkyys ja soihdun sijainti. PA-faktoriliuksella määritettiin koko skannattavan massa-alueen signaalit sekä pulsseina että analogisesti (PA = "Pulsed, Analog"). Virityслиuos sisälsi Li, Y, Ce, Tl ja Co 2 % HNO_3 :ssa. PA-faktoriliuksessa oli 20 mg/L Zn, Be, Cd ja As, 10 mg/L Ni, Pb ja Mg, 5 mg/L Tl, Na, Al, U, Cu, Th, Ba, Co, Sr, V, Cr, Mn, Li, Sc, In, Lu ja Bi sekä 2.5 mg/L Y ja Yb 2–2.5% HNO_3 :ssa. Uusi PA-faktoriliuos valmistettiin viikoittain (4 ml liuosta A ja 2 ml liuosta B 100 ml:aa kohden). Virityслиuksesta tehtiin päivittäin 10 $\mu\text{g/L}$ analyysiliuos, johon lisättiin myös 1 ml väkevää suolahappoa (Merck Suprapur®, 30 %). Suolahappolisäyksellä varmistettiin metallinmäärityksen hyvä herkkyys plasmassa muodostuvista häiritsevista klorideista huolimatta.

Standardeihin, sisäiseen standardiin, virityслиukseen, PA-faktoriliukseen ja näytteisiin lisättiin 1 ml / 100 ml väkevää typpihappoa kestäväimiseksi (Romil SpA Super Purity Acid, 67–69 %). Kaikissa ICP-MS:lle syötettävissä liuksissa – paitsi huuhteluliuksissa – oli näin ollen noin 1 % typpihappomatriisi.

ICP-MS:lla käytettiin analyysin aikaisina huuhteluliuksina UHP-vettä, 0,5 % mannitoliliuosta ja emäksistä huuhteliliuosta. Emäksistä huuhteliliuosta käytettiin laitteiston puhdistamiseen näytteiden suuren boorihappopitoisuuden takia. Mannitoliliuos valmistettiin kiinteästä D(-)-mannitolista (VWR, GPR Rectapur 25313.363). Emäksinen huuhteliliuos valmistettiin happomuotoisesta EDTA:sta (Merck 1.08452.1000), Triton X-100:sta (Merck 1.08603.1000), ammoniumhydroksidista (Merck 1.05432.2500) ja vetyperoksidista (Merck 1.07209.1000). Liuoksesta tehtiin käyttöä varten 10-kertainen

laimennos. Näytteenottoneulaa huuhdeltiin näytteiden välissä 1 % typpihapolla (laimennettu Merck Emsure ISO HNO₃, ≥ 65 %).

GFAAS:lla kalibrointistandardit valmistettiin laimentamalla PerkinElmerin metallistandardeista, joiden pitoisuudet ovat 1000 mg/L. Kantaliuoksista tehtiin ensin metallipitoisuudeltaan 1 mg/L työstandardi, josta laimennettiin edelleen 10 µg/L kalibrointistandardi. Standardeihin lisättiin 1 ml / 100 ml väkevää typpihappoa (Romil SpA Super Purity Acid, 67–69 %). GFAAS:n automaattinen näytteensyöttäjä laimensi kalibrintistandardin pitoisuusalueelle 1–8 µg/L. Lisäksi laite pipetoi grafiittiuuniin näytteensyötön yhteydessä 2 µl fluorivetyhappoa (Romil SpA Super Purity Acid, 48 %), jonka tarkoituksena oli boorihapon poisto.

Boorihapon esteröintireaktiossa haihdutusmaljalle lisättiin etanolia (Etax Aa, Altia 12110143). Haihdutusten välissä upokas pestiin astianpesukoneessa ja sen annettiin seistä pari tuntia liuoksessa, jossa oli 1:1 5 % HCl / 5 % HNO₃.

9.3 Näytteet

Prosessivesien näytteenotto suoritettiin näytteenottoventtiileistä. Mikäli prosessivedestä mitattiin pelkästään kokonaismetallipitoisuus, eli metallin liuenneen muodon ja kiintoaineen yhteispitoisuus, oli näytteen valutus aika maksimissaan 15 min. Jos taas prosessivedestä haluttiin tietää erikseen liuenneen aineksen osuus, oli prosessivettä valutettava vähintään kahden tunnin ajan tangentiaalisuodattimen (SS-FFF, Global Fia) läpi. Suodatin erotteli tietyn kokoiset partikkelit liuoksesta.¹⁴⁷ Näin saatiin erilliset näytefraktiot kokonais- ja liuenneille metallipitoisuuksille.

Näytteet otettiin korkillisiin polyeteenistä valmistettuihin muovipulloihin. Pulloja ja korkkeja huuhdeltiin näytevedellä kolme kertaa ennen näytteenottoa. Näytepulloja ei kuitenkaan täytetty äärimmilleen, jotta niihin voitiin lisätä 1 ml 68 % typpihappoa välittömästi näytteenoton jälkeen.

Tässä työssä menetelmien optimointiin käytettiin prosessivesistä otettuja näytteitä, jotka on yksilöity kirjaintunnuksin A–O. Näytteinä on käytetty primäärijäähdytettä sekä lataus- ja

polttoainealtaan vesiä. Näytteet esitellään ensimmäisen kerran taulukoissa 14 ja 15. Myöhemmin tekstissä esiintyvät kirjaintunnukset vastaavat näiden taulukoiden näytteitä. Validointia ja verifiointia varten otettiin uudet näytteet primäärijäähdytteestä ja primääripiirin lisävedestä. Validointi- ja verifiointinäytteet yksilöitiin numeroin 1–17. Näytenumerot ovat käytössä kappaleessa 11.2 ja 11.3 sekä liitteissä 1 ja 2.

9.3.1 Esteröintireaktiota varten otetut näytteet

Esteröintireaktio tehtiin primäärijäähdytteen ja polttoainealtaan näytteille A–D, joista otettiin osanäytteitä (A1, A2, B1, B2 jne.) Näytteitä haihdutettiin eri tilavuuksia taulukon 14 mukaisesti. Näytteet sisälsivät jonkin verran rautaa (näyte A 0,9 µg/L, näyte B 1,4 µg/L ja näyte D 1,1 µg/L), mutta alle GFAAS:n määritysrajan (0,5 µg/L) kromia, nikkeliä ja kuparia. Vaikka näytteistä ei määritetty mangaania, kobolttia, hopeaa tai antimonia, voidaan näytteenottohetkellä vallinneen laitostilanteen perusteella melko varmasti sanoa, että näidenkin metallien pitoisuudet olivat alle määritysrajan.

Taulukko 14. Haihdutetut näytteet, niiden boorihappopitoisuudet, niihin lisätyn standardin teoreettinen ja todellinen pitoisuus näytepullossa sekä haihdutettu näytemäärä.

Näyte	H ₃ BO ₃ (g/kg)	Standardin- lisäys (µg/L)	Todellinen pitoisuuslisäys (µg/L)	Haihdutettu näytemäärä (ml)
A1	1,52	7	6,944	50
A2	1,52	12	11,85	10
B1	2,41	7	6,944	25
B2	2,41	12	11,85	25
B3	2,41	17	16,70	100
B4	2,41	2	1,996	50
C	14,12	-	-	100
D1	5,65	3	2,991	10
D2	5,65	13	12,83	25
D3	5,65	3	2,991	25

Koska metallipitoisuudet olivat alle 1,5 µg/L, näytteisiin tehtiin erilaisia standardinlisäyksiä pitoisuusalueelle 0,5–20 µg/L (taulukko 14). Standardinlisäykset tehtiin suoraan 100 ml näytepulloihin, jolloin tilavuuden kasvu on huomioitu pitoisuuksia laskettaessa. Näin ollen todellinen pitoisuuslisäys on aina hieman teoreettista pitoisuutta pienempi (taulukko 14).

Näytteestä C tehtiin haihdutuksen jälkeen boorihappopitoisuuden määrittäminen Metrohmin automaattisella titraattorilla, jotta saatiin arvio siitä, miten hyvin esteröintireaktio haihdutusmaljalla tapahtuu. Näytteeseen ei lisätty typpihappoa tai metallistandardia. Haihdutettua näytettä punnittiin titraattorille 82,07 g.

9.3.2 Aerosolilaimennoksen optimointinäytteet

Aerosolilaimennosta hyödyntävien menetelmien optimoimisessa käytettiin boorihappopitoisuuksiltaan erisuuruisia primäärijäähdyte- ja latausaltaan vesinäytteitä E–O (taulukko 15). Näytteille tehtiin erilaisia standardinlisäyksiä taulukon 15 mukaisesti, jotta pystyttiin kattamaan koko pitoisuusalue kaikissa kolmessa määrittämenetelmässä. Taulukon 15 ulkopuolelle jäi useita muita menetelmien optimoimisessa hyödynnettyjä näytteitä. Erityisesti raudan määrittämenetelmän optimoimisessa käytettiin useita prosessivesinäytteitä, jotka mitattiin ilman standardinlisäystä sekä GFAAS:lla että ICP-MS:lla.

Taulukko 15. HMI-teknologian optimoimisessa käytetyt näytteet, niiden boorihappopitoisuudet sekä niihin tehdyt standardinlisäykset.

Näyte	H ₃ BO ₃ (g/kg)	Standardinlisäys (µg/L)
E	~13,5	8, 16
F	~13,5	8, 15, 16, 40, 90, 150, 350
G	4,44	100
H	2,96	1, 2, 4, 8, 10, 14
I	3,88	1, 2, 4, 8, 10, 14
J	~13,5	1, 2, 4, 8, 10, 14, 16
K	~13,5	1, 2, 4, 8, 10, 14, 16
L	2,31	1, 2, 4, 8, 10, 14
M	3,13	1, 2, 4, 8, 10, 14
N	1,77	8, 16
O	2,66	8, 16

Prosessivesinäytteiden lisäksi tässä työssä hyödynnettiin itse valmistettuja kontrollinäytteitä. Kontrollinäytteiden boorihappopitoisuus oli sama kuin kalibrointi-standardien. Mikäli kalibrointi-standardit eivät sisältäneet boorihappoa, kontrollinäytteisiin valittiin sama boorihappopitoisuus kuin näytteillä. Kontrollinäytteiden metallipitoisuudet kattoivat koko pitoisuusalueen kolmessa eri määrittämenetelmässä. Nollanäytteisiin ei lisätty metallistandardia, mutta ne olivat muutoin kontrollinäytteiden kaltaisia.

9.3.3 Pätevyyskoenäytteet

Loviisan ydinvoimalan laboratorio osallistui huhtikuussa 2016 Pohjoismaisten ydinvoimalaitosten yhteistyötapaamiseen NKK-möteen (”Nordisk Kärnkraft Kemi”) Ringhalsin laitoksella Ruotsissa. NKK-möteen kuului neljän osallistujan kesken järjestettävät pätevyyskokeet. Ringhalsin voimalan laboratoriosta lähetettiin viisi matriisiltaan erilaista näytettä, joiden metallipitoisuudet eivät olleet tiedossa. Metallipitoisuudet oli määritettävä kahden viikon kuluessa kunkin laboratorion sopimaksi katsomalla menetelmällä. Viidestä näytteestä alla olevia kahta näytettä hyödynnettiin HMI-teknologian optimoimisessa.

- 1) Nollanäyte: primäärijäähdye, jossa 2000 ppm (= n. 11,5 g/kg) booria, 1 % HNO_3
- 2) Näyte: nollanäyte, johon lisätty 5 µg/L Al, Ca, Co, Cr, Fe, Mg, Na, Ni ja Zn, 1 % HNO_3

Näytteistä mitattiin sellaisiakin metalleja, joita ei Loviisan voimalaitoksella määritetä säännöllisesti. Tästä syystä alumiini, kalsium, magnesium, natrium ja sinkki lisättiin analyysimenetelmään 2 ainoastaan pätevyyskoenäytteitä varten. Kappaleessa 10.4 käsitellään pätevyyskokeiden tuloksia.

9.4 Boorihapon esteröintireaktio

Maljalle lisättiin 10 ml näytettä ja 10 ml etanolia. Näytepulloihin A1–B3 oli lisätty sisäistä standardia, mutta näytteiden B4–D3 kohdalla ISTD lisättiin suoraan haihdutusmaljalle ensimmäisen näytelisäyksen kanssa. Näytteen annettiin haihtua hitaasti infrapunalampan alla. Kun näyte oli lähes haihtunut kuiviin, lisättiin uudestaan 10 ml näytettä ja 10 ml etanolia. Jos koko näytemäärä (100 ml) haihdutettiin, näytepullo huuhdeltiin lopuksi 10 ml:lla UHP-vettä ja se haihdutettiin vielä etanolin kanssa. Kun haluttu näytemäärä oli haihdutettu etanolin kanssa, maljalle lisättiin 1 ml kerrallaan pelkkää etanolia, kunnes haihdutusjäännöksen määrä ei silmämääräisesti katsoen vähentynyt. Jokaisessa haihdutuksessa maljalle jäi jonkin verran valkoista haihdutusjäännöstä, mikä johtuneen näytematriisissa olevista muista suoloista kuin boorihaposta (kuva 8).



Kuva 8. Vasemmalla: Kun koko haluttu näytemäärä on haihdutettu, maljan pohjalla on vielä kiinteää boorihappoa. Oikealla: Usean etanolilisäyksen jälkeen maljalla on edelleen muiden suolojen aiheuttamaa valkoista saostumaa, mutta boorihappo on hävinnyt.

Haihdutusjäännökseen lisättiin 68 % typpihappoa ja se huuhdeltiin mittapulloon UHP-vedellä. Lopullinen happopitoisuus oli noin 1 %. Mittapullon lopputilavuus oli sama kuin haihdutettu tilavuus. Yhden 100 ml näytteen haihduttamiseen ja mittapulloon siirtämiseen kului noin 10 tuntia, kun taas 10 ml näytteen sai haihdutettua ja siirrettyä mittapulloon alle kahdessa tunnissa.

9.5 Induktiivisesti kytketty plasma-massaspektrometriamenetelmät: optimointi

9.5.1 Aerosolilaimennosta hyödyntävät menetelmät

Agilentin mukaan ICP-MS:lla mitattaessa ei ole tarvetta valmistaa matriisiltaan näytteiden kaltaisia kalibroitistandardeja, jos aerosolilaimennos on käytössä.¹⁴² Loviisassa haluttiin varmentaa, pitikö Agilentin väite paikkansa boorihappopitoisilla vesillä. Agilentilta saatiin myös neuvo, että haluttujen metallien analyysissä on suositeltavaa käyttää heliumtörmäytystä spektriin liittyvien häiriöiden poistossa.¹³⁸ ICP-MS-menetelmien optimoinnin ensimmäisissä vaiheissa on tarkasteltu heliumtörmäytyksen vaikutuksia tulosten kannalta.

Kappaleessa 8.1 kuvattiin kolmea menetelmää ja niillä analysoitavien näytteiden boorihappopitoisuuksia. Menetelmässä 1 maksimiboorihappopitoisuus oli 7 g/kg, ja menetelmässä 2 ja 3 se oli 14 g/kg. Kappaleessa 8.3 taas kerrottiin laimentavan argonkaasun kolme mahdollista voimakkuutta (HMI Low, Medium ja High). Taulukossa 16 on esitetty

nämä kolme mahdollista laimennosvoimakkuutta ja niiden sopivuus eri boorihappopitoisuuksille. Taulukkoon 16 on myös merkitty, mikä laimennostaso on teoriassa sopivin kullekin kolmelle määrittämenetelmälle.

Taulukko 16. HMI-laimennoksen kolme voimakkuutta ja niissä käytettävät kaasuvirtaukset. Voimakkuuksista riippuu liuenneiden kiintoaineiden maksimipitoisuus ja soveltaminen kolmeen metallinmäärittämenetelmään.

Laimennosvoimakkuus	HMI Low	HMI Medium	HMI High
Argonvirtaus (L/min)	0,33	0,56	0,64
Näytesumun virtaus (L/min)	0,56	0,33	0,25
Liuenneiden kiintoaineiden maksimipitoisuus (g/L)	5–10	10–15	> 15
Soveltaminen määrittämenetelmään	Menetelmä 1	Menetelmät 2 ja 3	

Käytännössä menetelmälle 1 kokeiltiin kuitenkin kahta eri voimakkuutta, HMI Low:ta ja HMI Mediumia. Menetelmille 2 ja 3 kokeiltiin HMI Mediumin lisäksi HMI High:ta. Kun otettiin huomioon kalibroitistandardien ja näytteiden matriisin vastaavuus, heliumtörmäytyksen käyttö, ja HMI-laimennoksen voimakkuus, menetelmille 1–3 oli yhteensä taulukon 17 mukaiset 12 vaihtoehtoa.

Taulukko 17. Metallinmäärittämenetelmän 12 teoreettista vaihtoehtoa menetelmänkehityksen alussa.

Törmäytys	HMI Low	HMI Medium	HMI High
<i>No gas</i>	1. Standardeissa boorihappoa	5. Standardeissa boorihappoa	9. Standardeissa boorihappoa
<i>No gas</i>	2. Standardeissa ei boorihappoa	6. Standardeissa ei boorihappoa	10. Standardeissa ei boorihappoa
<i>He</i>	3. Standardeissa boorihappoa	7. Standardeissa boorihappoa	11. Standardeissa boorihappoa
<i>He</i>	4. Standardeissa ei boorihappoa	8. Standardeissa ei boorihappoa	12. Standardeissa ei boorihappoa

Menetelmälle 1 testattiin aluksi taulukon 17 mukaisia vaihtoehtoja 1–8. Näytteinä käytettiin taulukon 15 näytteitä N ja O. Myöhemmin menetelmää optimoitiin enää heliumtörmäytyksen ollessa käytössä, jolloin vaihtoehtoiksi jäivät taulukon 17 mukaan 3, 4, 7 ja 8.

Menetelmää 2 optimoitiin alusta lähtien heliumtörmäytyksen ollessa käytössä. Menetelmän 2 optimiolosuhteet valittiin taulukon 17 vaihtoehtoista 7, 8, 11 ja 12. Menetelmässä 2 käytettiin näytteitä E ja F (taulukko 15).

Menetelmässä 3 verrattiin kumpaakin törmäytystapaa sekä voimakkuuksia HMI Medium ja HMI High. Menetelmän 3 vaihtoehdot olivat siis taulukon 17 mukaan 5–12. Tämän menetelmän optimointiin käytettiin taulukon 15 näytettä F.

Edellä mainittujen parametrien lisäksi menetelmiä pyrittiin optimoimaan sopivilla huuhteluliuksilla ja –ajoilla. Menetelmien pohjana oli Agilentin High Matrix –menetelmä,¹⁴⁸ jota muokattiin mm. näytteensyöttöaikojen, heliumkaasun virtausnopeuden, plasman lämpötilan ja linssien jännitteen suhteen. Mittaustulos määräytyi kolmen rinnakkaisen mittauksen perusteella, joissa kussakin pyyhkäistiin 1000 kertaa analysoitavaa massaa.

Menetelmän 1 optimointi toteutettiin pelkästään kromin, raudan, nikkelin ja kuparin suhteen. Muut analysoitavat metallit lisättiin menetelmiin vasta validointivaiheessa, sillä niitä ei ollut alun perin ICP-MS-menetelmän validintisuunnitelmassa. Optimoidulla menetelmällä määritettiin lopulta kromia, mangaania, kobolttia, rautaa, nikkeliä, kuparia, hopeaa ja antimonia. Menetelmä 2 optimoitiin alusta lähtien kaikkien tutkittavien yhdisteiden, eli kromin, koboltin, raudan, nikkelin, kuparin, hopean ja antimonin, suhteen. Menetelmässä 3 kupari oli mukana alussa ja validoinnissa, mutta ei optimointivaiheessa. Optimoinnin jälkeen menetelmällä 3 määritettiin kromia, mangaania, rautaa, nikkeliä ja kuparia.

9.5.2 Esteröintireaktiota hyödyntävä menetelmä

Haihdutettujen näytteiden metallien määrittämisessä hyödynnettiin ICP-MS-menetelmää, jota oli käytetty Loviisan voimalaitoksella aiemmin puhtaille vesille raudan ja kuparin määrittämisessä. Määrittäminen pohjautui Agilentin Low Matrix –menetelmään.¹⁴⁸ Menetelmässä käytettiin nikkelikartioita ja heliumtörmäytystä matriisihäiriöiden poistoon, mutta ei HMI-laimennosta. Huuhteluliuksina määrittämisessä oli UHP-vesi ja 5 % HNO₃, joilla huuhdeltiin 1 minuutin ajan. Jokaisesta näytteestä tehtiin kolme rinnakkaista määrittystä. Analysoitavaa massaa pyyhkäistiin 1000 kertaa.

Koska menetelmällä oli aiemmin määritetty vain rautaa ja kuparia, siihen lisättiin tutkittaviksi yhdisteiksi vielä kromi, mangaani, koboltti, nikkeli, hopea ja antimoni. Näiden metallien toimivuus menetelmässä testattiin analysoimalla kerran standardit 0–20 µg/L sekä

kontrollinäytteet 0,5; 1, 5, 8, 10 ja 20 µg/L. Testimäärityksessä ISTD syötettiin laitteelle erillistä letkua pitkin.

9.6 Tilastollinen käsittely

ICP-MS-menetelmien toimivuutta arvioitaessa on hyödynnetty useita tilastollisia parametreja. Kalibroinnissa sovellettiin lineaarista regressioanalyysia. Kalibroitipisteet kuvasivat tutkittavan yhdisteen ja sisäisen standardin signaalien välistä suhdetta. Kalibroitipisteiden oli asetettava niihin sovitetulle suoralle niin, että korrelaatiokertoimet olivat laboratorion laatuohjeiden mukaisesti vähintään $R = 0,998$.¹⁴⁹ Optimoinnissa ja validoinnissa hyväksyttiin poikkeuksellisesti myös tätä pienempiä korrelaatiokertoimia, kunhan ne olivat vähintään $R = 0,991$.

Sisäisellä standardilla korjattiin esimerkiksi näytteensyötöstä ja matriisista aiheutuvaa virhettä mittaustuloksissa. Plasman häiriökestävyyden varmistamiseksi sisäisen standardin saantoprosentin oli pysyttävä määrityksen aikana välillä 85–115 %. Jos ISTD:n signaali laski analyysin aikana, oli näytematriisin pitoisuus liian korkea.

Joissain tapauksissa ISTD:n signaalissa tapahtui selkeä poikkeama, jolloin yhdisteen pitoisuudeksi ei hyväksytty ICP-MS:n ilmoittamaa tulosta. Näissä tapauksissa yhdisteen pitoisuus laskettiin verrannolla kalibroitistandardien pulssimäärän ja pitoisuuksien tunnetun suhteen avulla.

Standardinlisäyksistä laskettiin saantoprosentti ja suhteellinen poikkeama tavoitepitoisuudesta.¹³⁸ Usean mittauksen keskiarvoa, keskihajontaa ja suhteellista keskihajontaa käytettiin arvioitaessa esimerkiksi menetelmien toistettavuutta.

Eri vaihtoehtoja vertailtiin myös tilastollisella f-testillä ja kaksisuuntaisella t-testillä 95 % luottamustasolla.¹³⁸ Tilastollinen f-testi kertoi, erosivatko kahden otoksen varianssit toisistaan. Tilastollisen f-testin tuloksen perusteella tehtiin kaksisuuntainen t-testi olettaen varianssit yhtä suuriksi tai toisistaan poikkeaviksi. Kaksisuuntaisen t-testin perusteella voitiin arvioida, poikkesivatko kahden otoksen keskiarvot toisistaan tilastollisesti merkitsevästi ($p < 0,05$).

10. TULOKSET

10.1 Boorihapon poisto näytematriisista

Prosessivesinäytteen boorihappopitoisuutta voitiin pienentää merkittävästi joko esteröintireaktiolla tai aerosolilaimennoksella. Molemmissa menetelmissä prosessivesinäytteen boorihappopitoisuus pieneni selvästi, mutta esteröintireaktio toimi boorihapon pitoisuuden pienentämisen kannalta paremmin.

Boorihapon esteröintireaktiossa haihdutettiin näyte C, josta määritettiin pelkästään boorihappopitoisuus. Näytteen C boorihappopitoisuus oli automaattititraattorilla mitattuna 14,12 g/kg ennen haihdutusta. Boorihappopitoisuus oli haihdutuksen jälkeen enää 0,0108 g/kg, eli se oli pienentynyt yli 1000-kertaisesti.

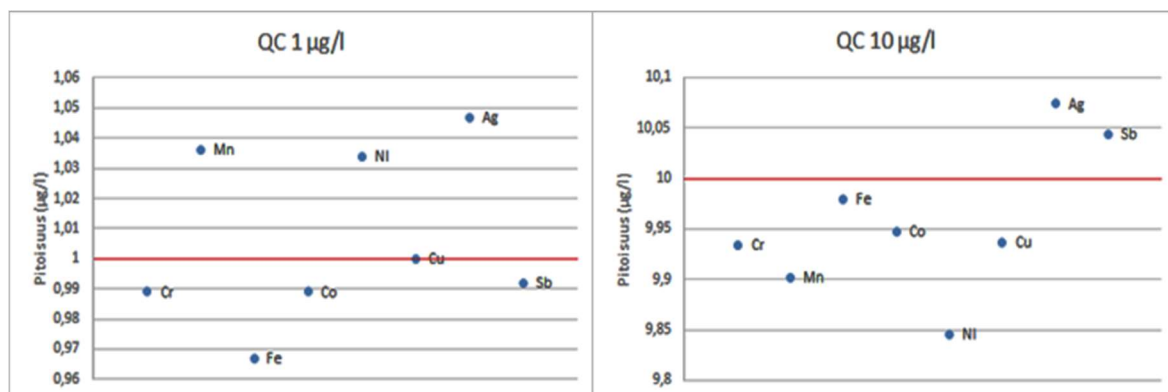
HMI-laimennoksella saavutettu boorihappopitoisuuden laimeneminen näytteessä laskettiin verrannolla. Loviisassa on analysoitu boorin isotooppistandardia, jonka pitoisuus oli 50 µg/L. Tämä näyte antoi keskimäärin 200 000 pulssia sekunnissa (¹¹B). HMI High –laimennoksella ja ilman heliumtörmäytystä alle 7 g/kg boorihappoa sisältävän primäärijäähdytenäytteen ¹¹B-signaali oli keskimäärin joitain kymmeniä miljoonia pulssia sekunnissa. Isotooppistandardin pulssimäärään verrattuna primäärijäähdytenäytteen ¹¹B-signaali vastaa noin 20 mg/L eli 0,02 g/kg boorihappopitoisuutta. Vaikka HMI High-laimennoksella boorihapon laimennos oli yli 200-kertainen, se oli pienempi kuin esteröintireaktiossa.

Kun käytössä oli heliumtörmäytys, siirtyminen HMI High –laimennoksesta HMI Mediumiin suurensi primäärijäähdytenäytteen ¹¹B-signaalia noin 21 000 pulssista 67 000 pulssiin sekunnissa. HMI-laimennoksen voimakkuutta pienentämällä plasmassa ionisoitui siis boorihappopitoisuudeltaan noin kolme kertaa suurempi näyte. Siirtymää edelleen tasolle HMI Low ei testattu.

10.2 Boorihapon esteröintireaktio

Kappaleessa 10.1 todettiin, että boorihapon esteröintireaktiolla näytteen boorihappopitoisuutta voitiin pienentää jopa 1000-kertaisesti. Tässä kappaleessa tarkastellaan näytteiden A–D metallipitoisuuksia haihdutuksen jälkeen. Näytteet sisälsivät siis ennen standardinlisäyksiä hieman rautaa (näyte A 0,9 µg/L, näyte B 1,4 µg/L ja näyte D 1,1 µg/L), mutta alle GFAAS:n määrittysrajan (0,5 µg/L) kromia, nikkeliä, kuparia, mangaania, kobolttia, hopeaa ja antimonia. Näytteille A–D tehdyistä standardinlisäyksistä laskettiin saantoprosentit.

Kappaleessa 9.5.2 kuvailtiin haihdutetuille näytteille käytettävää ICP-MS-menetelmää, joka haihdutusmenetelmässä testattiin yhden kerran kontrollinäytteillä. Kuvassa 9 on esimerkkinä kontrollinäytteiden 1 ja 10 µg/L mittaustulokset tästä määrittäyksestä. Kuvasta nähdään, että kontrollinäytteen 1 µg/L kohdalla suurinkin suhteellinen poikkeama tavoitepitoisuudesta oli alle 5 %. Kontrollinäytteellä 10 µg/L vastaavasti suurin suhteellinen poikkeama tavoitepitoisuudesta oli noin 1,5 %. Muilla kontrollinäytteillä tulokset olivat samansuuntaisia.



Kuva 9. Kontrollinäytteiden 1 ja 10 µg/L tulokset eri metalleille testimäärityksessä.

Kalibrintokuvaajien korrelaatiokertoimet olivat kaikilla yhdisteillä $R \geq 0,9997$. Sisäisen standardin saanto pysyi koko analyysin aikana lähellä 100 %. Näin ollen menetelmää ei ollut tarve testata enempää menetelmään myöhemmin lisätyillä yhdisteillä.

Heinäkuussa 2016 haihdutetut näytteet A1, A2, B1, B2 ja B3 mitattiin ensimmäisen kerran syyskuussa 2016. Näiden näytteiden sisäisen standardin saanto oli alle 1 %, mikä saattoi johtua yli kahden kuukauden mittaisesta säilytysajasta. Vaikka ISTD:n pulssimäärät olivat

hyvin pienet, olivat yhdisteiden pulssimäärät samaa suuruusluokkaa kalibrointistandardien pulssimäärien kanssa. Yhdisteiden pitoisuudet laskettiin näin ollen suoraan standardien signaaleihin suhteutettuna, eli näytteen tuntemattoman pitoisuuden aiheuttamaa signaalia verrattiin kalibroinnin tunnettujen pitoisuuksien signaaleihin. Tällöin saatiin taulukon 18 mukaiset tulokset. Näihin tuloksiin ei ole laskettu mukaan antimonia, sillä heinäkuussa lisätty standardi ei sisältänyt kyseistä metallia.

Taulukko 18. Näytteiden A1–B3 metallipitoisuudet haihdutuksen jälkeen. Näytteen tavoitepitoisuus on sama kuin standardilisäys kaikkien muiden paitsi raudan osalta. Raudan tavoitepitoisuus on suluissa oleva pitoisuus. Taulukkoon on merkitty mustalla alle 10 % ja punaisella yli 10 % poikkeamat tavoitepitoisuuksista.

Näyte	Standardilisäys (µg/L)	Tavoitepitoisuus (µg/L)	Cr (µg/L)	Mn (µg/L)	Fe (µg/L)	Co (µg/L)	Ni (µg/L)	Cu (µg/L)	Ag (µg/L)
A1	7	~6,9 (7,8)	7,28	7,08	9,12	6,80	6,96	7,14	5,79
A2	12	~11,9 (12,8)	6,39	10,66	9,32	10,37	10,19	10,52	9,11
B1	7	~6,9 (8,3)	6,41	6,96	9,50	6,86	6,93	7,17	6,37
B2	12	~11,9 (13,3)	11,02	11,23	13,46	11,05	11,65	11,54	9,95
B3	17	~16,7 (18,1)	19,35	15,48	22,05	15,18	15,71	16,51	14,95

Taulukossa 18 on esitetty tavoitepitoisuudet, jotka vastaavat standardinlisäyksen suuruutta kaikilla muilla yhdisteillä paitsi raudalla. Raudan tavoitepitoisuuksiin oli lisättävä vielä näytteiden A ja B lähtöpitoisuus (näyte A 0,9 µg/L ja näyte B 1,4 µg/L). Taulukkoon 18 on merkitty mustalla ne tulokset, jotka poikkeavat tavoitepitoisuudesta alle 10 %. Yli 10 % poikkeamat on merkitty taulukkoon 18 punaisella. Tuloksista 57 % alitti 10 % suhteellisen poikkeaman. Raudan ja hopean suhteen alle 10 % suhteellinen poikkeama saatiin kuitenkin vain kerran. Näytteen A2 kaikki tulokset olivat selvästi alle tavoitepitoisuuden, jolloin kyseisen näytteen esikäsittelyssä on saattanut tapahtua esimerkiksi pipetointivirhe.

Edellisten näytteiden perusteella sisäisen standardin säilyvyydestä näytepullossa ei voitu olla varmoja. Näin ollen ISTD lisättiin näytepullon sijaan vasta suoraan haihdutusmaljalle näytteiden B4, D1, D2 ja D3 tapauksessa. Näytteet D1, D2 ja D3 analysoitiin haihdutuspäivänä, jolloin sisäisen standardin saanto oli yli 85 %. Näyte B4 analysoitiin noin vuorokausi haihdutuksen jälkeen. Näytteen B4 sisäisen standardin saanto jäi alle 50 %:iin, joten sen tulokset on laskettu signaalin perusteella kuten yllä. Taulukossa 19 on eritelty näiden näytteiden metallipitoisuudet haihdutuksen jälkeen.

Taulukko 19. Näytteiden B4–D3 metallipitoisuudet haihdutuksen jälkeen. Näytteen tavoitepitoisuus on sama kuin standardilisäys kaikkien muiden paitsi raudan osalta. Raudan tavoitepitoisuus on suluissa oleva pitoisuus. Taulukkoon on merkitty mustalla alle 10 % ja punaisella yli 10 % poikkeamat tavoitepitoisuuksista.

Näyte	Standardilisäys (µg/L)	Tavoitepitoisuus (µg/L)	Cr (µg/L)	Mn (µg/L)	Fe (µg/L)	Co (µg/L)	Ni (µg/L)	Cu (µg/L)	Ag (µg/L)	Sb (µg/L)
B4	2	~2 (3,4)	1,00	2,10	1,08	1,95	2,21	4,87	1,31	0,018
D1	3	~3 (4,1)	1,67	3,22	8,09	4,25	5,44	9,49	2,59	0,70
D2	13	~12,8 (13,9)	11,71	11,76	27,25	13,39	13,74	17,22	7,77	7,16
D3	3	~3 (4,1)	1,91	3,26	67,70	4,52	5,57	14,37	0,61	0,92

Myös taulukossa 19 on esitetty tavoitepitoisuudet, jotka ovat suoraan standardinlisäyksen todelliset suuruudet kaikilla muilla yhdisteillä paitsi raudalla. Raudan tavoitepitoisuuksiin lisättiin näytteiden B ja D lähtöpitoisuus (näyte B 1,4 µg/L ja näyte D 1,1 µg/L). Tähänkin taulukkoon on merkitty mustalla ne tulokset, jotka poikkesivat tavoitepitoisuudesta alle 10 % ja punaisella 10 % ylittävät tulokset. Tällä kertaa alle 10 %:n suhteellinen poikkeama oli vain 28 %:lla tuloksista. Taulukosta 19 nähdään myös, että näytteiden D1–D3 rauta- ja kuparipitoisuudet ovat moninkertaisesti yli tavoitepitoisuuksien. Kyseisten näytteiden tapauksessa on syytä epäillä rauta- ja kuparikontaminaatiota.

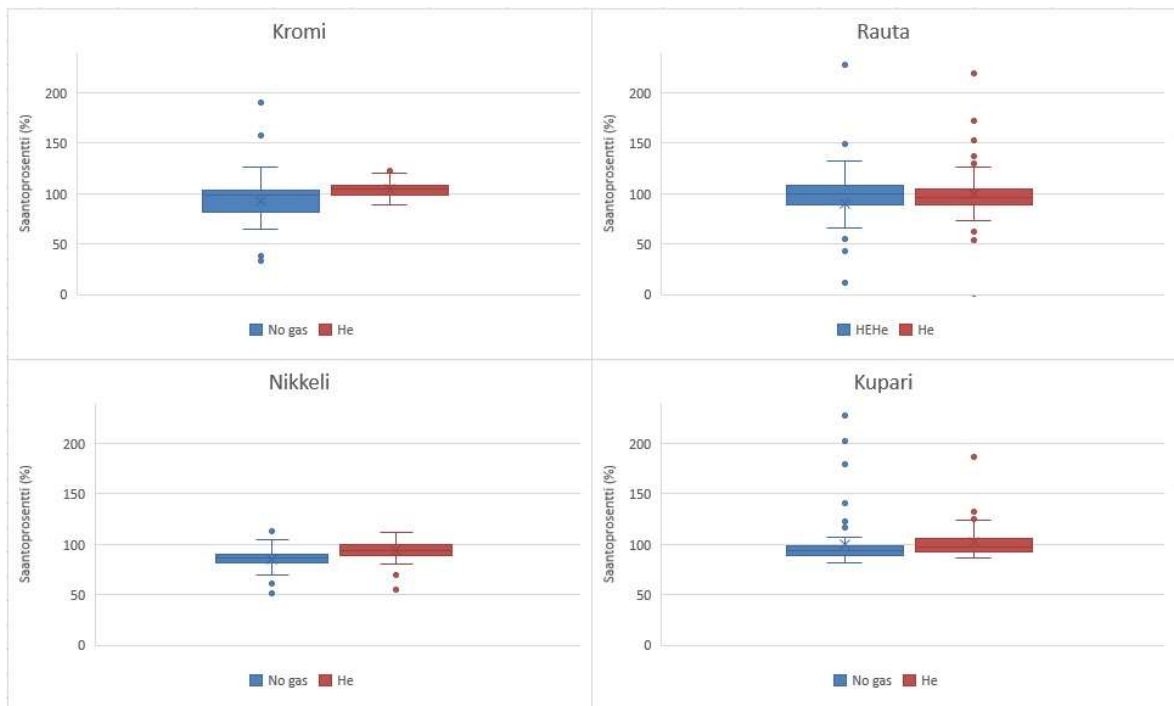
Tulosten perusteella boorihapon esteröintireaktio voisi soveltua hyvin mangaanin sekä kohtalaistesti koboltin ja nikkelin määrittämiseen boorihappopitoisista vesistä. Muiden yhdisteiden määrittämiseen haihdutusmenetelmä ei ole soveltuva tulosten perusteella.

10.3 Aerosolilaimennosmenetelmät

10.3.1 Törmäytys

Tärkeimpänä syynä heliumtörmäytyksen käytölle pidettiin näytematriisin korkeaa suolapitoisuutta. Sisäisen standardin saanto pysyi myös selvästi paremmin 85–115 % välillä kun heliumtörmäytys oli käytössä. Näytteille H–M tehdyt standardinlisäyskokeet osoittivat (kuva 10), että kromilla, nikkelillä ja kuparilla saatiin selvästi parempia saantoprosentteja kun heliumtörmäytys oli käytössä. Raudalla vaihtoehtoina olivat tavallinen ja

korkeaenerginen heliumtörmäytys, joista tavallisella törmäytyksellä saatiin pienempi hajonta.



Kuva 10. Kromin, nikkelin ja kuparin saantoprosentit ilman heliumtörmäytystä (siniset) ja heliumtörmäytyksellä (punaiset). Raudan saantoprosentit on esitetty tavallisella (punainen) ja korkeaenergisellä (sininen) heliumtörmäytyksellä.

Vastaavanlainen ilmiö nähtiin kontrollinäytteiden suhteellisissa poikkeamissa: heliumtörmäytyksen ollessa käytössä kontrollinäytteiden pitoisuudet olivat lähempänä tavoitepitoisuuksia. Näin ollen heliumtörmäytys otettiin käyttöön menetelmille 1 ja 2, joissa määritettiin metalleja pitoisuusalueilla 0,5–5 µg/L ja 0,5–20 µg/L.

Menetelmässä 3 päädyttiin määrittämään metalleja ilman heliumtörmäytystä, sillä kalibrointikuvaajien kulmakertoimet olivat keskimäärin paremmat, ISTD pysyi tasaisempana analyysin aikana ja kontrollinäytteiden suhteelliset poikkeamat tavoitepitoisuuksista olivat pienemmät kuin heliumtörmäytyksellä. Raudalle valittiin samoilla perusteilla tavallinen heliumtörmäytys korkeaenergisestä sijaan. Menetelmällä 3 analysoitiin selvästi suurempia, jopa 500 µg/L, metallipitoisuuksia, jolloin matriisi ei häirinnyt mittausta yhtä paljon kuin pienemmillä pitoisuuksilla.

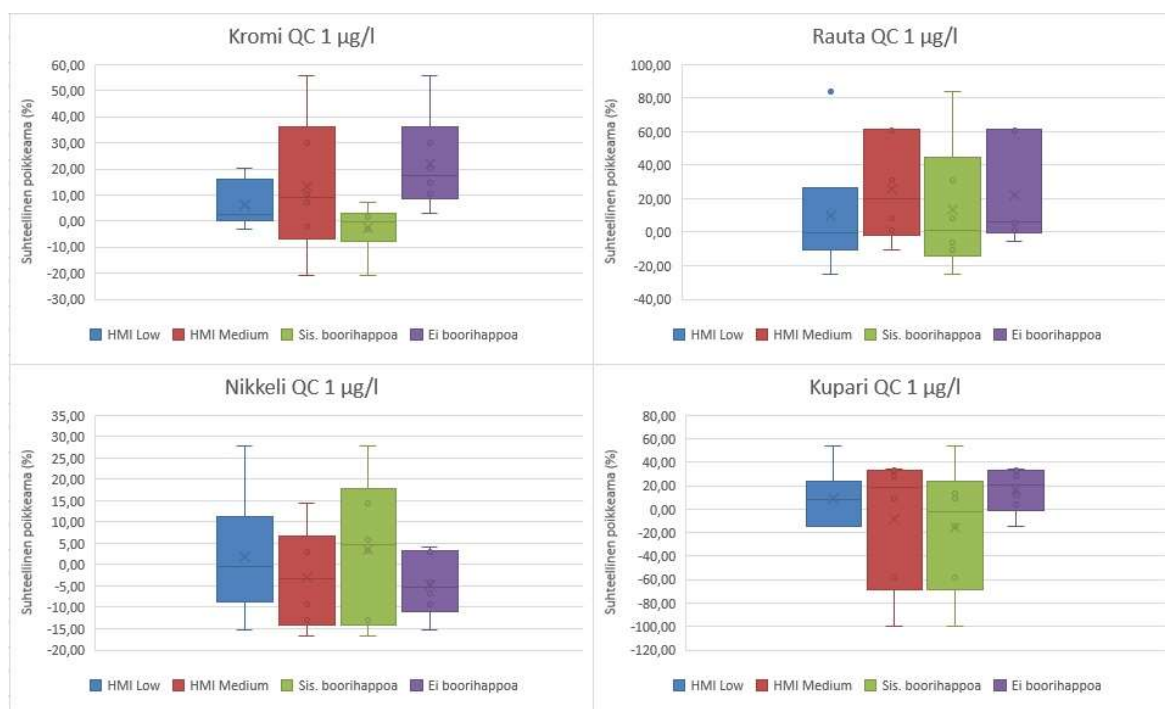
10.3.2 Menetelmän 1 optimointi

Menetelmässä 1 tehtiin standardinlisäyksiä näytteille N ja O pitoisuusalueella 0,5–20 µg/L. Koska menetelmälle 1 oli valittu heliumtörmäytys (kappaleen 3.3.1 mukaisesti), näytteet mitattiin enää neljällä eri tavalla (taulukko 17, vaihtoehdot 3, 4, 7 ja 8). Kullakin tavalla mitattiin näytteet kolme kertaa, jolloin saatiin yhteensä 12 määritystä. Näistä laskettiin saantoprosentit. Saantoprosentteja vertailtiin kappaleessa 9.6 kuvatuilla f- ja t-testeillä. HMI-laimennoksen taso (HMI Low tai Medium) ei vaikuttanut saantoprosentteihin tilastollisesti merkitsevästi. Kummallakin laimennoksella kaikkien metallien saantoprosentiksi saatiin yli 92 %.

Samaan aikaan analysoitiin kontrollinäytteet pitoisuudeltaan 1, 5, 10 ja 15 µg/L, joista laskettiin suhteelliset poikkeamat tavoitepitoisuudesta. Kuvassa 11 on vertailtu kontrollinäytteen 1 µg/L tuloksia HMI-laimennoksen suhteen. Kuvasta 11 nähdään, että kromin osalta mittaukset, joissa oli käytössä HMI Low, tuottivat keskimäärin pienempiä suhteellisia poikkeamia kuin HMI Mediumilla mitattuna. Raudan ja kuparin tapauksessa HMI Low:lla saatiin myös pienempiä suhteellisia poikkeamia. Kuvasta 11 ei voida tehdä päätelmiä nikkelin ja HMI-laimennoksen voimakkuuden suhteen. Nikkelin suhteelliset poikkeamat olivat kuitenkin kummallakin HMI-laimennoksella muita metalleja pienempiä. Kontrollinäytteiden 5, 10 ja 15 µg/L tulokset olivat samansuuntaisia kuin kontrollinäytteen 1 µg/L.

Näytteistä N ja O sekä kontrollinäytteistä laskettiin myös keskiarvot, keskihajonnat ja suhteelliset keskihajonnat 12 määrityksestä. HMI Low:lla suhteelliset keskihajonnat olivat kaikilla metalleilla pienempiä kuin HMI Mediumilla.

Menetelmän 1 optimoimisessa otettiin huomioon myös sisäisen standardin pysymisen stabiilina määrittelyn aikana ja kalibrointikuvaajien korrelaatiokertoimet. Sisäinen standardi pysyi huomattavasti paremmin sallituissa rajoissa kun käytössä oli HMI Low verrattuna HMI Mediumiin. Todennäköisesti HMI Medium laimensi myös tutkittavien yhdisteiden pitoisuutta, jolloin signaalit jäivät hyvin pieniksi ja niissä esiintyi enemmän hajontaa. Kalibrointikuvaajien korrelaatiokertoimista ei voitu tehdä päätelmiä HMI-laimennoksen suhteen, sillä korrelaatiokertoimet olivat $R \geq 0,991$. Kuitenkin kaikista edellä luetelluista syistä HMI Low valittiin kaikille metalleille.



Kuva 11. Kromin, raudan, nikkelin ja kuparin suhteelliset poikkeamat kontrollinäytteessä 1 µg/L, kun laskettiin kaikki tulokset, joissa oli käytössä HMI Low (siniset) tai HMI Medium (punaiset). Lisäksi laskettiin kaikki tulokset, joissa standardit sisälsivät (vihreät) tai eivät sisältäneet (violetit) boorihappoa.

Tilastollisesti merkitsevä ero näytteiden N ja O saantoprosentteihin tuli siitä, sisälsivätkö kalibrointistandardit boorihappoa vai eivät. Kromin tapauksessa boorihapon lisääminen kalibrointistandardeihin johti pienempiin saantoprosentteihin. HMI Low:lla saantoprosenttien keskiarvo oli $94,8 \pm 3,0$ %, kun kalibrointistandardit sisälsivät boorihappoa, ja $98,7 \pm 4,3$ % kun ne eivät sisältäneet boorihappoa. Otosten välinen ero oli kaksisuuntaisen t-testin mukaan tilastollisesti merkitsevä ($p = 0,017$). Sama ilmiö nähtiin HMI Mediumilla, jolloin vastaavat saantoprosenttien keskiarvot olivat $94,4 \pm 5,5$ % ja $100,1 \pm 4,1$ % ja kaksisuuntaisen t-testin p-arvo oli 0,0099.

Raudalla tulos oli boorihapon lisäämisen suhteen päinvastainen: boorihappoa sisältävillä standardeilla saatiin näytteille N ja O parempia saantoprosentteja HMI Low-laimennoksella. Saantoprosenttien keskiarvot olivat $98,1 \pm 5,0$ % ja $92,9 \pm 4,5$ %, boorihappolisäyksellä ja ilman. Tämäkin ero oli tilastollisesti merkitsevä, sillä kaksisuuntaisen t-testin p-arvoksi saatiin 0,013. Boorihapon lisääminen kalibrointistandardeihin ei vaikuttanut tilastollisesti merkitsevästi nikkeli- ja kuparituloksiin, mutta niilläkin saantoprosenttien keskiarvot olivat parempia boorihapon kanssa ja HMI Low-laimennoksella (keskiarvot nikkelille $98,7 \pm 3,1$

% boorihapon kanssa ja $96,6 \pm 3,2$ % ilman boorihappoa, $p = 0,062$; vastaavat keskiarvot kuparille $98,5 \pm 6,5$ % ja $94,9 \pm 3,6$ %, $p = 0,055$).

Kuvassa 11 on vertailtu myös kontrollinäytteen $1 \mu\text{g/L}$ suhteellisia poikkeamia, kun kalibrointistandardit sisälsivät boorihappoa tai kun niihin ei oltu lisätty boorihappoa. Kuvasta 11 nähdään, että kromilla boorihappoa sisältävät kalibrointistandardit tuottivat pienempiä suhteellisia poikkeamia. Nikkelin ja kuparin suhteelliset poikkeamat tavoitepitoisuudesta olivat pienemmät, kun kalibrointistandardit eivät sisältäneet boorihappoa. Kuvasta 11 ei voida tehdä päätelmiä raudan ja kalibrointistandardien boorihappopitoisuuden suhteen. Tuloksia ei ole esitetty kontrollinäytteistä 5, 10 ja $15 \mu\text{g/L}$, mutta ne antoivat samansuuntaisia tuloksia kuin kontrollinäyte $1 \mu\text{g/L}$.

Näytteistä N ja O sekä kontrollinäytteistä lasketut suhteelliset keskihajonnat 12 määrittämisestä olivat kuparin suhteen pienempiä, kun kalibrointistandardeihin ei lisätty boorihappoa. Muiden metallien kohdalla ero ei ollut selkeä.

Kontrollinäytteiden suhteellisten poikkeamien perusteella kromia kannattaisi määrittää boorihappopitoisilla kalibrointistandardeilla. Boorihapon lisääminen kalibrointistandardeihin johti kuitenkin tilastollisesti merkitsevästi pienempiin saantoprosentteihin näytteillä N ja O. Toisaalta tällöinkin saantoprosenttien keskiarvo oli erinomainen ($94,8 \pm 3,0$ %). Kromin analyysissä päätettiin näin ollen käyttää boorihappopitoisia kalibrointistandardeja.

Näytteiden N ja O saantoprosenttien perusteella rautaa, nikkeliä ja kuparia kannattaisi määrittää boorihappopitoisten standardien avulla. Kaikkien näytteiden suhteellisten keskihajontojen perusteella rautaa ja nikkeliä voitaisiin määrittää kummallakin tavalla. Myös kontrollinäytteiden suhteelliset poikkeamat olivat raudalle yhtä suuret boorihaposta riippumatta. Kontrollinäytteiden suhteelliset poikkeamat olivat nikkelillä suurempia, kun kalibrointistandardeihin oli lisätty boorihappoa. Joka tapauksessa rauta ja nikkeli päätettiin analysoida samalla tavalla kuin kromi tulosten osittaisesta ristiriitaisuudesta huolimatta.

Koska nyt jo kolme metallia määritettiin samalla menetelmällä, päätettiin kuparikin analysoida boorihappopitoisilla standardeilla analyysiajan säästämiseksi. Tämä tehtiin siitäkin huolimatta, että kontrollinäytteiden suhteellisen poikkeaman ja kaikista näytteistä

laskettujen suhteellisten keskihajontojen perusteella kuparin määrittämiseen ei kannattaisi lisätä boorihappoa.

10.3.3 Menetelmän 2 optimointi

Menetelmän 2 boorihappopitoisuus oli suurempi kuin menetelmässä 1, joten HMI:n voimakkuuden valinta käytiin Mediumin ja High:n välillä (taulukko 17, vaihtoehdot 7, 8, 11 ja 12). Boorihappopitoisuus kontrollinäytteissä ja standardeissa (mikäli lisättiin) oli aina 13,5 g/kg, vaikka optimoinnissa käytettyjen näytteiden E ja F boorihappopitoisuus vaihteli n. 13,2-14,5 g/kg välillä. Kuten menetelmän 1 optimointitesteissä, näytteitä E ja F mitattiin yhteensä 12 kertaa.

Menetelmässä käytettiin eri pitoisuusalueita: koboltin, hopean ja antimonin pitoisuusalueet olivat 0,5–5 µg/L, kromin ja kuparin 0,5–10 µg/L sekä raudan ja nikkelin 0,5–20 µg/L. Kontrollinäytteiden pitoisuudet olivat 1, 5, 10 ja 15 µg/L. Näytteille E ja F tehdyistä standardinlisäyksistä laskettiin saantoprosentit. Kontrollinäytteistä tarkasteltiin suhteellista poikkeamaa tavoitepitoisuudesta.

Sisäinen standardi oli stabiilein, kun käytössä oli HMI Medium ja boorihappopitoiset standardit. Muilla vaihtoehdoilla tapahtui huomattavaa saannon vaihtelua sallittujen rajojen (85–115 %) ulkopuolelle asti. Kaikilla neljällä vaihtoehdolla myös kalibrointikuvaajien korrelaatiokertoimissa esiintyi vaihtelua. Korrelaatiokertoimet olivat kaikilla vaihtoehdoilla keskimäärin $R \geq 0,991$. HMI Mediumia käytettäessä korrelaatiokertoimeksi saatiin $R \geq 0,999$ yhteensä 20 kertaa (kaikki 7 yhdistettä huomioiden). HMI High:lla vastaavasti korrelaatiokerroin oli $R \geq 0,999$ yhteensä 11 kertaa.

Taulukossa 20 on eritelty kuparin osalta näytteiden E ja F saantoprosentit, kontrollinäytteiden suhteelliset poikkeamat tavoitepitoisuuksista sekä kolmen määrittämisen suhteelliset keskihajonnat neljän vaihtoehdon osalta. Koska kuparin pitoisuusalue oli 0,5–10 µg/L, ei kontrollinäytettä 15 µg/L ole määritetty.

Taulukko 20. Menetelmän 2 eri vaihtoehtojen tulokset kuparin osalta. Taulukossa on esitetty näytteiden E ja F saantoprosentit, kontrollinäytteiden 1, 5 ja 10 µg/L suhteelliset poikkeamat tavoitepitoisuuksista sekä kolmen määrittelyn suhteelliset keskihajonnat.

Näyte	HMI High + H ₃ BO ₃	HMI High ei H ₃ BO ₃	HMI Medium + H ₃ BO ₃	HMI Medium ei H ₃ BO ₃
Saantoprosentit (%)				
Näyte E + 8 µg/L	94,9	87,2	101,7	107,6
Näyte F + 8 µg/L	81,1	95,8	93,9	105,2
Suhteelliset poikkeamat (%)				
QC 1 µg/L	-48,7	+25,2	-9,9	-31,4
QC 5 µg/L	-26,2	+3,9	-5,7	+3,4
QC 10 µg/L	-10,7	-5,3	-2,7	+6,6
RSD (%)				
Näyte E + 8 µg/L	16,3	14,3	8,0	13,2
Näyte F + 8 µg/L	0,47	10,4	6,5	18,8
QC 1 µg/L	141,4	60,7	41,6	60,5
QC 5 µg/L	3,6	8,7	17,8	14,5
QC 10 µg/L	5,7	23,7	5,8	14,0

Taulukosta 20 nähdään, että näytteiden E ja F saantoprosentit olivat parhaimmat HMI Medium-laimennoksella ja boorihappopitoisilla standardeilla. Tällä vaihtoehdolla myös kontrollinäytteiden suhteelliset poikkeamat tavoitepitoisuuksista ja kaikkien näytteiden suhteelliset keskihajonnat olivat pienimmät.

Muiden tutkittavien yhdisteiden tuloksia ei ole tässä yhteydessä esitetty, mutta niitä on tarkasteltu samoin periaattein. Kuten kuparilla, kromin ja raudan suhteen näytteiden saantoprosentit olivat parhaimmat sekä suhteelliset poikkeamat ja suhteelliset keskihajonnat pienimmät HMI Medium-laimennoksella ja boorihappopitoisilla standardeilla. Koboltin ja nikkelin määrittelyyn HMI Medium soveltui paremmin kuin HMI High. Kalibrointistandardien boorihappolisäyksellä ei ollut vaikutusta saantoprosentteihin, suhteellisiin poikkeamiin tai suhteellisiin keskihajontoihin koboltin tai nikkelin tapauksessa. Hopealle ja antimonille voitiin valita mikä tahansa neljästä vaihtoehdosta. Lopulliseksi analyysimenetelmäksi valittiin näin ollen HMI Medium boorihappopitoisilla kalibrointistandardeilla, sillä se oli paras vaihtoehto kolmelle yhdisteelle ja hyvä valinta myös neljälle muulle yhdisteelle.

10.3.4 Menetelmän 3 optimointi

Menetelmään 3 valittiin heliumtörmäytys vain raudalle, kuten kappaleessa 10.3.1 kuvailtiin. Vaihtoehtoja 5–12 (taulukko 17) testattiin näytteen F ja kontrollinäytteiden 10, 20, 50, 100 ja 200 µg/L avulla. Kuten aiemminkin, kontrollinäytteistä laskettiin suhteellinen poikkeama tavoitepitoisuudesta ja prosessivesinäytteistä saantoprosentti. Pitoisuusalueet olivat 10–100 µg/L kromille ja mangaanille, 10–200 µg/L nikkelille ja 10–500 µg/L raudalle.

Taulukossa 21 on esitetty näytteen F saantoprosentit ja kontrollinäytteiden suhteelliset poikkeamat tavoitepitoisuuksista määrittämisessä, jossa oli käytössä HMI High ja boorihappopitoiset kalibrointistandardit. Tuloksista nähdään, että kromin, mangaanin ja nikkelin saantoprosentit olivat yli 85 %. Lisäksi kromin, mangaanin ja nikkelin suhteelliset poikkeamat olivat kaikilla alle 10 %.

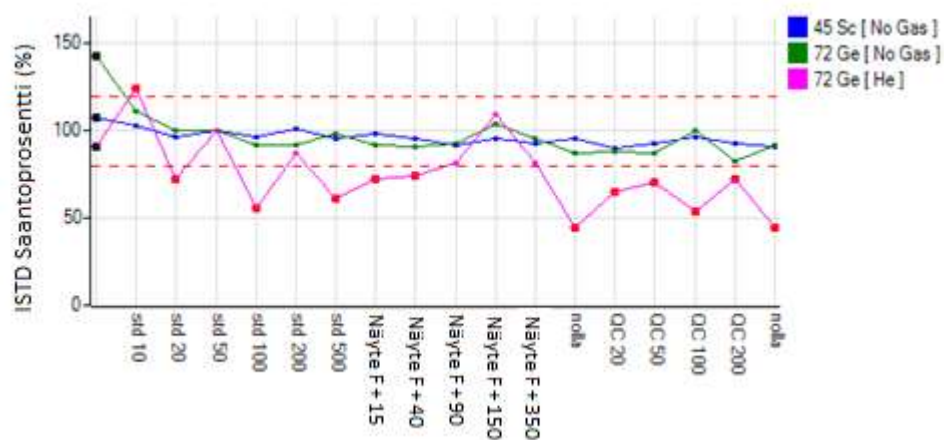
Taulukko 21. Tulokset menetelmän 3 testimäärittämisestä 4.8.2016.

Näyte	Cr	Mn	Fe	Ni
Saantoprosentit (%)				
Näyte F + 15 µg/L	95,8	101,4	139,6	100,9
Näyte F + 40 µg/L	95,0	96,6	150,4	85,2
Näyte F + 90 µg/L	91,3	93,2	120,7	95,1
Näyte F + 150 µg/L			132,0	92,8
Näyte F + 350 µg/L			114,1	
Suhteelliset poikkeamat (%)				
QC 20 µg/L	+1,2	+8,3	+83,2	-2,6
QC 50 µg/L	+1,5	+4,6	+67,0	-6,1
QC 100 µg/L	+1,1	+2,9	+7,5	-4,6
QC 200 µg/L			+25,3	+3,4

Raudan saantoprosentit olivat 114–150 % (taulukko 21). Lisäksi raudalle saatiin jopa + 83 % suhteellinen poikkeama. HMI Medium –voimakkuudella ei saatu parempia tuloksia raudan suhteen. Raudanmäärittämisongelmat näkyivät myös sisäisessä standardissa, sillä heliumtörmäytyksellä signaalin vaihtelu oli suurta (kuva 12).

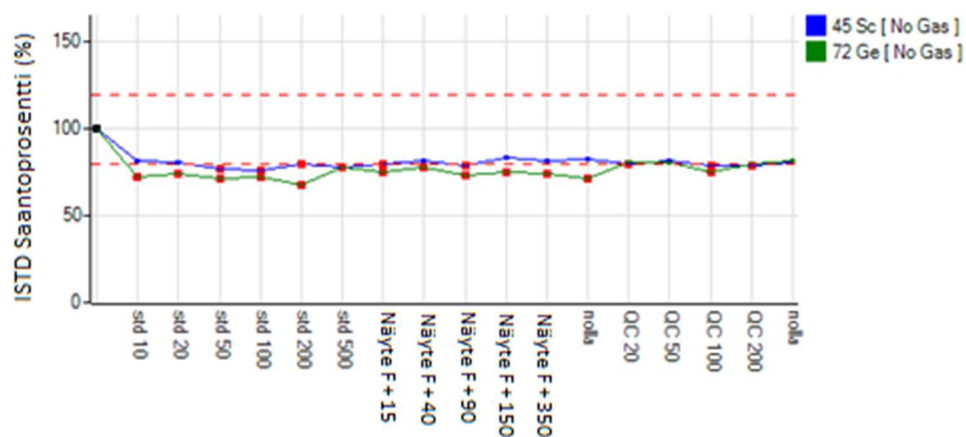
Kalibrointikuvaajien korrelaatiokertoimet olivat kromille vähintään 0,9995; mangaanille 0,9993 ja nikkelille 0,9967. Raudan korrelaatiokertoimet sen sijaan vaihtelivat enemmän ja olivat huonoimmillaan, kun käytössä oli HMI High ja standardit sisälsivät boorihappoa ($R = 0,9694$). Tämän ja muiden edellä mainittujen syiden perusteella raudan määrittäminen päätettiin

jättää pois menetelmästä ja verifioida HMI High –menetelmä boorihappopitoisilla standardeilla kolmelle muulle metallille.



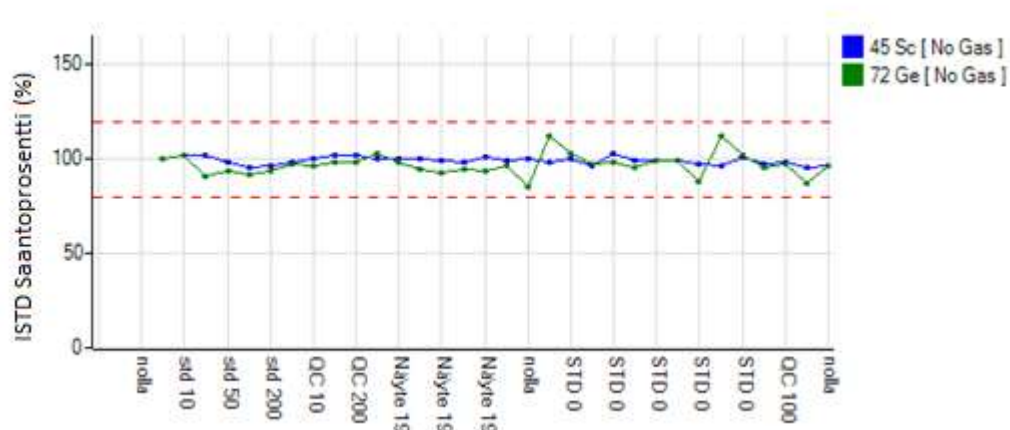
Kuva 12. Sisäisen standardin käyttäytyminen ilman heliumtörmäytystä (^{45}Sc [No gas] ja ^{72}Ge [No gas]) ja heliumtörmäytyksessä (^{72}Ge [He]). Ilman heliumtörmäytystä ^{45}Sc oli kromin ja mangaanin sisäinen standardi ja ^{72}Ge nikkelin. Heliumtörmäytyksellä ^{72}Ge oli raudan sisäinen standardi. Punaiset katkoviivat rajaavat ISTD:n sallitun vaihtelualueen 85–115 %.

Sisäisen standardin käyttäytyminen ei kuitenkaan ollut täysin suoraviivaista valitulla menetelmällä. Menetelmällä tapahtui useimmiten kuvan 13 kaltainen ilmiö: ISTD putosi heti ensimmäisen kalibroitistandardin jälkeen alle sallitun rajan, mutta pysyi sen jälkeen suhteellisen stabiilina. Tämä vaikutti tulosten luotettavuuteen.



Kuva 13. Sisäisen standardin tyypillinen käyttäytyminen ilman heliumtörmäytystä (^{45}Sc [No gas] ja ^{72}Ge [No gas]). Ilman heliumtörmäytystä ^{45}Sc oli kromin ja mangaanin sisäinen standardi ja ^{72}Ge nikkelin. Punaiset katkoviivat rajaavat ISTD:n sallitun vaihtelualueen 85–115 %.

Ongelma korjattiin ajamalla vähintään kolme boorihappoa sisältävää nollanäytettä ennen ensimmäistä kalibrointistandardia. Tämän ajateltiin auttavan laitteiston tasoittumiseen suuren boorihappopitoisuuden suhteen ennen pitoisuuksien määrittämistä. Määrittämällä nollanäytteitä analyysin alussa ISTD pysyi sallituissa rajoissa (kuva 14).



Kuva 14. Sisäisen standardin käyttäytyminen ilman heliumtörmäytystä (^{45}Sc [No gas] ja ^{72}Ge [No gas]), kun ennen kalibrointia analysoitiin boorihappopitoisia nollanäytteitä. Ilman heliumtörmäytystä ^{45}Sc oli kromin ja mangaanin sisäinen standardi ja ^{72}Ge nikkelin. Punaiset katkoviivat rajaavat ISTD:n sallitun vaihteluvälin 85–115 %.

Taulukkoon 22 on koottu osa menetelmien 1–3 lopullisista asetuksista optimointien jälkeen. ICP-MS-laitteisto viritettiin aina vähintään plasman sytytyksen yhteydessä, jotta taulukossa 22 esitetyt viritysparametrit olivat sallituissa rajoissa.

Taulukko 22. Menetelmien 1–3 analyysiparametrit sekä laitteistolle päivittäin tehtävän virituksen raja-arvot.

<i>Analyysiparametrit</i>	Menetelmä 1	Menetelmä 2	Menetelmä 3
660taajuuden teho (W)	1550	1550	1550
Kantajakaasu (Ar l/min)	0,56	0,33	0,26
Laimennoskaasu (Ar l/min)	0,33	0,56	0,63
Törmäytyskaasu (He l/min)	4,0	4,0	-
Näytteen imu- ja stabilointiaika (s)	60	60	60
<i>Viritysparametrit</i>			
Alkuaineiden ^7Li , ^{89}Y , ^{205}Tl herkkyys (RSD %)	< 5		
Alkuaineiden ^7Li , ^{89}Y , ^{205}Tl massojen poikkeama	$\pm 0,1$		
P/A-faktorin arvot	0,1–0,15		
Yksöisvarautuneet oksidit ($^{156}\text{CeO}^+ / ^{140}\text{Ce}^+$, %)	$\leq 1,2$		
Kaksoisvarautuneet oksidit ($^{142}\text{Ce}^{2+} / ^{140}\text{Ce}^+$, %)	$\leq 2,0$		

10.3.5 Huuhteluliuokset

HMI-menetelmissä päädyttiin huuhtelemaan laitteistoa 120 s emäksisellä huuhteliliuoksella, 120 s 0,5 % mannitoliliuoksella ja 120 s UHP-vedellä. Emäksinen huuhteliliuos puhdisti systeemiä tehokkaimmin boorihaposta. Eräässä testissä seurattiin näytteen G ^{11}B - ja metallisignaaleja ilman heliumtörmäytystä ja HMI High -asetuksilla. Näytteen G ^{11}B -signaali oli noin 17 020 000 pulssia sekunnissa, mutta 1 minuutin huuhtelun jälkeen signaali oli enää 251 000 pulssia sekunnissa ja 2 minuutin jälkeen vain 135 000 pulssia sekunnissa. Mannitoliliuos nosti signaalia uudelleen noin 150 000 pulssiin sekunnissa, mutta UHP-vesihuuhtelun päätyttyä signaali oli enää noin 120 000 pulssia sekunnissa. Kaiken kaikkiaan ^{11}B -signaali pieneni siis yli 140-kertaisesti.

Myös tutkittavien yhdisteiden signaalit pienenivät nopeasti emäksiseen huuhteliliuokseen siirryttäessä. Näytteistä analysoitavien metallien signaalit olivat yleensä tuhansia tai kymmeniä tuhansia pulsseja sekunnissa, mutta jo 1 minuutin jälkeen ne olivat enää satoja tai tuhansia pulsseja sekunnissa. Mannitoliliuos nosti hetkellisesti myös kromin signaalia, mutta UHP-vesi laski lopulta kaikkien metallien signaalit kymmeniin pulsseihin sekunnissa.

Ainoa yhdiste, jonka signaalia ei saatu millään huuhtelulla pieneksi ilman heliumtörmäytystä, oli rauta. Raudan signaali oli yllä kuvatussa testissä näytteen aikana noin 43 000 pulssia sekunnissa, mutta kaikkien kolmen huuhteluliuoksen jälkeenkin noin 17 000 pulssia sekunnissa. Jokin matriisin häiriö esiintyi siis samalla massaluvulla kuin rauta. Heliumtörmäytyksellä raudan signaali saatiin kuitenkin huomattavasti alemmas, jopa lähelle toteamisrajaa.

10.4 Pätevyyskoenäytteet

Pätevyyskoenäytteet mitattiin maaliskuussa 2016 ICP-MS:lla neljällä eri tavalla pitoisuusalueella 0,5–20 µg/L. Neljässä eri määrittäyksessä käytetyt huuhteluajat ja -liuokset poikkesivat toisistaan. Kaikissa määrittäyksissä oli käytössä HMI High eivätkä kalibrointistandardit sisältäneet boorihappoa. Taulukossa 23 on esitetty näiden neljän määrittäyksen tulokset ja niiden keskiarvo. Alumiinin, kalsiumin ja natriumin määrittäminen ei onnistunut ICP-MS:n menetelmällä. Jokaisessa määrittäyksessä näytteen (kappale 9.3.3, näyte

2) tuloksesta on vähennetty samassa analyysissä määritetyn nollanäytteen (kappale 9.3.3, näyte 1) tulos. Näin voitiin arvioida suhteellista poikkeamaa tavoitepitoisuudesta 5 µg/L.

Maaliskuussa 2016 ICP-MS-menetelmän optimointi oli vasta alkuvaiheessa. Tästä syystä pätevyyskoe­näytteet analysoitiin myös GFAAS:lla. Pätevyyskokeen järjestäjälle ilmoitetut tulokset olivat keskiarvoja ICP-MS:lla ja GFAAS:lla saaduista pitoisuuksista. Taulukossa 23 on esitetty myös nämä ilmoitetut keskiarvotulokset ja niiden suhteelliset poikkeamat tavoitearvosta.

Taulukko 23. Pätevyyskokeiden tulokset neljässä eri määrittelyssä (mitattu maaliskuussa 2016). Kuparitulosta ei pyydetty ilmoittamaan pätevyyskokeissa, mutta se on mitattu menetelmänkehityksen kannalta. Määrittelyistä on laskettu keskiarvo, jonka suhteellinen poikkeama tavoitearvosta (5 µg/L) on ilmoitettu prosentteina. Taulukossa on myös sarakkeet pätevyyskokeen järjestäjälle ilmoitetuista tuloksista sekä näiden suhteellisista poikkeamista.

Ana-lyytti	Pitoi-suus (µg/L)	Pitoi-suus (µg/L)	Pitoi-suus (µg/L)	Pitoi-suus (µg/L)	Keski-arvo (µg/L)	Suhteel- linen poikkeama tavoite- arvosta (%)	Ilmoitettu tulos (µg/L)	Suhteel- linen poikkeama tavoite- arvosta (%)
	Mittaus 1	Mittaus 2	Mittaus 3	Mittaus 4	ICP- MS		ICP-MS+ GFAAS	
Mg	5,78	2,87	3,78	4,73	4,29	-14,2	4,51	-9,8
Cr	5,18	5,01	3,95	4,83	4,75	-5,1	4,53	-9,4
Fe	4,25	5,66	4,13	4,83	4,72	-5,7	4,54	-9,2
Co	4,52	5,69	5,01	5,02	5,06	+1,2	5,05	+1,0
Ni	4,55	5,10	5,33	5,22	5,05	+1,0	5,08	+1,6
Zn	3,07	6,53	5,39	5,16	5,04	+0,79	5,96	+19,2
Cu	4,72	4,70	4,28	5,07	4,69	-6,2	-	-

Pätevyyskokeen järjestäjä ei ilmoittanut raja-arvoja hyväksytyille tuloksille. Tässä yhteydessä maksimissaan 10 % suhteellista poikkeamaa pidettiin hyvänä tuloksena. Kuten taulukosta 10 nähdään, vain magnesiumin suhteellinen poikkeama oli yli 10 % ICP-MS:lla analysoiduista tuloksista. Pätevyyskokeen järjestäjälle ilmoitettujen tulosten (ICP-MS + GFAAS) suhteelliset poikkeamat olivat kaikilla muilla paitsi magnesiumilla ja koboltilla suuremmat kuin ICP-MS:lla saadut tulokset. ICP-MS:lla saadut tulokset olivat siis yleisesti ottaen lähempänä tavoitepitoisuutta.

Maaliskuussa 2016 pätevyyskoe­näytteet mitattiin ilman kalibrointistandardien boorihappolisäystä. Menetelmää muutettiin syyskuussa 2016 (kappale 10.3.3), jolloin 13,5 g/kg boorihappoa sisältäville vesille valittiin menetelmä HMI Medium boorihappopitoisilla

standardeilla. Pätevyyskoe näytteiden metallipitoisuudet määritettiin vielä uudelleen muokatulla menetelmällä lokakuussa 2016. Nyt standardit sisälsivät boorihappoa 11,5 g/kg. Tässä vaiheessa pätevyyskoe näytteiden tavoitepitoisuudet tunnettiin, jolloin pitoisuusalueiksi valittiin 0,5–10 µg/L. Vaikka alumiinin määrittäminen ei onnistunut maaliskuussa 2016, se lisättiin lokakuussa 2016 tutkittaviin yhdisteisiin. Määrittäykset toteutettiin kaksi kertaa ja kummallakin kerralla nollanäyte ja näyte analysoitiin kaksi kertaa.

Sinkille valitun sisäisen standardin indiumin saanto nousi kummassakin määrittäyksessä yli 200 %:iin näytteen kohdalla. Sinkin tulokset on näin ollen laskettu suoraan signaalin perusteella kappaleessa 9.6 kuvatulla tavalla. Muiden sisäisten standardien saannot pysyivät kummassakin määrittäyksessä 85–115 % välillä, joten muiden yhdisteiden tulokset on ilmoitettu suoraan laitteen antaman tuloksen mukaan. Tulokset kummastakin määrittäyksestä ja niiden keskiarvo on ilmoitettu taulukossa 24. Mittauksen 1 ja 2 lopputulos on kahden rinnakkaisen määrittäyksen keskiarvo, josta on vähennetty kahden rinnakkaisen nollanäytteen keskiarvo. Tällöin voitiin vertailla suoraan tulosten suhteellista poikkeamaa tavoitepitoisuudesta 5 µg/L.

Taulukko 24. Pätevyyskokeiden tulokset kahdessa eri määrittäyksessä (mitattu lokakuussa 2016) ja niiden keskiarvot. Pitoisuudet sarakkeissa Mittaus 1 ja 2 ovat keskiarvopitoisuuksia, joista on vähennetty rinnakkaisten nollanäytteiden pitoisuuksien keskiarvot. Taulukossa on laskettu myös keskiarvojen suhteelliset poikkeamat tavoitepitoisuudesta (5 µg/L).

Yhdiste	Pitoisuus (µg/L) Mittaus 1	Pitoisuus (µg/L) Mittaus 2	Keskiarvo (µg/L)	Suhteellinen poikkeama tavoitearvosta (%)
Mg	6,32	4,97	5,65	+12,9
Al	4,99	5,47	5,23	+4,6
Cr	5,20	4,87	5,04	+0,7
Fe	4,92	6,05	5,48	+9,7
Co	5,17	5,26	5,22	+4,3
Ni	4,68	4,66	4,67	-6,6
Zn	5,18	6,56	5,87	+17,4
Cu	5,30	5,19	5,25	+5,0

Tuloksista nähdään, että magnesiumin ja sinkin suhteelliset poikkeamat ovat yli 10 %. Toisaalta alumiinin tulos on menetelmän kehityksen jälkeen sallituissa rajoissa. Muiden metallien osalta lokakuussa 2016 analysoidut tulokset olivat hyviä ja useammalla määrittäyksellä keskiarvot olisivat varmasti vielä lähempänä tavoitepitoisuuksia.

Menetelmään oli tehty kaksi suurta muutosta maaliskuun 2016 jälkeen: argonkaasuvirtaus oli säädetty High:n sijaan Mediumiksi ja standardit sisälsivät boorihappoa. Näyttää siltä, että maaliskuussa 2016 saatiin keskiarvoltaan hieman pienempiä tuloksia kuin lokakuussa 2016. Taulukkojen 23 ja 24 sarakkeita ”keskiarvo ($\mu\text{g/L}$)” verrattiin kaksisuuntaisella t-testillä, jonka mukaan otokset erosivat toisistaan tilastollisesti merkitsevästi 95 % luottamustasolla ($p = 0,017$). Näin ollen menetelmään tehdyt muutokset todella vaikuttivat tulosten suuruuteen.

11. VALIDOINTI

Tässä kappaleessa on kuvattu menetelmän 1 validointi ja menetelmän 3 verifointi. Validointia varten otettiin uudet näytteet primäärijäähdytteestä ja primääripiirin lisävedestä, joita kuvataan tulevissa kappaleissa numeroin 1–17. Näytteet 1–9 olivat menetelmän 1 validointinäytteitä ja näytteet 10–17 menetelmän 3 verifointinäytteitä.

Validointiparametrien mittaustavat ja tavoitearvot määritettiin ennen validoinnin alkua validointisuunnitelmissa.^{150,151} Kaikki validointiin liittyvät mittaustulokset on esitetty liitteissä 1 ja 2. Boorihapon esteröintireaktiosta saatiin epäluotettavia tuloksia, joten menetelmää ei kannattanut sellaisenaan validoida. Aika ei riittänyt myöskään menetelmän 2 validointiin.

11.1 Validointiparametrit

Validoinnissa tarkasteltiin seuraavia parametreja: toistettavuus, laboratorion sisäinen uusittavuus, saanto, poikkeama, lineaarisuus, spesifisyys, selektiivisyys, toteamis- ja määrittäysraja sekä mittausepävarmuus.¹⁵² Lisäksi menetelmälle 1 tehtiin GFAAS:n ja ICP-MS:n välinen vertailu.

Menetelmässä 1 tehtiin prosessivesinäytteistä 10 rinnakkaista määrittystä sekä ICP-MS:lla että GFAAS:lla. Kaksisuuntaisella t-testillä katsottiin erosivatko laitteiden väliset mittaustulokset toisistaan. Tällä haluttiin nähdä, tapahtuuko tuloksissa tason muutosta siirryttäessä käyttämään uutta menetelmää. Rinnakkaisista määrittäyksistä laskettiin

suhteellinen keskihajonta, jonka avulla määritettiin toistettavuus. Suhteellisen keskihajonnan tavoite oli alle 5 %.¹⁵⁰

Laboratorion sisäinen uusittavuus määritettiin kontrollinäytteiden ja rinnakkaisten prosessivesinäytteiden tuloksista. Menetelmässä 1 prosessivesinäytteistä tehtiin kaksi rinnakkaista määrittystä pitkällä aikavälillä eri tekijöiden toimesta. Kontrollinäytteet mitattiin jokaisen analyysin päätteeksi ja tulokset koottiin yhteen noin kuukauden ajalta. Näytteistä laskettiin keskiarvo, keskihajonta ja suhteellinen keskihajonta. Tavoitteena oli, että suhteellinen keskihajonta olisi alle 10 %.¹⁵⁰

Menetelmässä 3 määritettiin toistettavuus ja laboratorion sisäinen uusittavuus lyhyemmällä ajanjaksolla ja pienemmällä toistomäärällä. Menetelmän verifiointi tehtiin kolmen vuorokauden aikajaksolla. Kahdeksan eri henkilöä teki kahdeksasta eri prosessivesinäytteestä kuusi rinnakkaista määrittystä. Lisäksi jokaisen määrittelyn alussa ja lopussa mitattiin kontrollinäytteet. Näin saatiin arvioitua toistettavuus ja laboratorion sisäinen uusittavuus samalla kertaa. Mittausolosuhteisiin saatiin vaihtelua eri henkilöistä, näytteistä ja reagensseista. Tälläkin kertaa näytteistä laskettiin keskiarvo, keskihajonta ja suhteellinen keskihajonta, jonka tavoite oli alle 10 %.¹⁵¹

Poikkeama arvioitiin edellä mitattujen kontrollinäytteiden avulla. Tavoitteena oli korkeintaan 10 %:n suhteellinen poikkeama tavoitepitoisuudesta.^{150,151} Saanto määritettiin laskemalla saantoprosentti prosessivesinäytteisiin tehdyistä standardinlisäyksistä. Saantoprosentin tavoitteena oli 85–115 % kullekin yhdisteelle.^{150,151}

Spesifisyys ja selektiivisyys arvioitiin ainoastaan menetelmälle 1. Prosessivesinäytteisiin tehtiin standardinlisäyksiä, joiden avulla piirrettiin lineaarinen kuvaaja. Standardinlisäystulosten kuvaajan kulmakerrointa verrattiin kalibrointikuvaajan kulmakertoimeen. Ne saivat poiketa toisistaan korkeintaan 5 %, ^{150,151} jotta menetelmän voitaisiin sanoa olevan spesifinen kullekin yhdisteelle.

Selektiivisyyden toteaminen tehtiin näytelaimennosten avulla. Laimennosten suhteiden ja vasteiden tuli käyttäytyä lineaarisesti. Koska näytematriisin boorihappopitoisuus laimeni samalla, tehtiin kaksi erilaista laimennoskokeilua. Ensimmäisessä kokeilussa laimenevan boorihapon osuutta ei huomioitu, jolloin standardien ja näytteiden boorihappopitoisuudet

poikkesivat toisistaan. Tällä kokeilulla selvitettiin, voidaanko näytteitä laimentaa ja silti mitata menetelmällä 1. Toisessa kokeilussa laimennettuihin näytteisiin lisättiin boorihappoa, jotta niiden boorihappopitoisuus oli sama kuin standardien.

Kalibrointipisteisiin pienimmän neliösumman menetelmällä sovitettu kuvaaja ennustaa kalibrointipisteen paikan koordinaatistossa. Kalibrointipisteen sijainnin poikkeamaa ennustetusta arvosta kutsutaan residuaaliksi.¹⁵³ Tässä työssä validoinnin aikana tehdyistä mittauksista valittiin satunnaisesti viisi kalibrointia kullekin metallille. Näistä tehtiin residuaalitarkastelu, jossa x-akselilla oli pitoisuus ja y-akselilla residuaali. Menetelmien voidaan sanoa olevan lineaarisia halutuilla pitoisuusalueilla, jos residuaalipisteet asettuvat kuvaajiin satunnaisesti x-akselin molemmille puolille.

Toteamis- ja määritysraja laskettiin validoinnissa kahdella eri tavalla. Ensimmäisessä tavassa hyvin vähän tutkittavia yhdisteitä sisältävä primäärijäähdytenäyte mitattiin kymmenen kertaa kahtena päivänä saman analysoijan toimesta. Mittauksista laskettiin keskiarvo ja keskihajonta. Toteamisraja saatiin, kun keskihajonta kerrottiin kolmella. Määritysraja oli vastaavasti 10 x keskihajonta.

Toisessa tavassa toteamis- ja määritysraja arvioitiin kalibrointikuvaajien standardipoikkeaman avulla.¹⁵⁴ Toteamis- ja määritysraja laskettiin yhtälöiden 8 ja 9 avulla.

$$Toteamisraja = \frac{\left| a + 3 \cdot \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - 2}} \right| + |a|}{b} \quad (8)$$

$$Määritysraja = \frac{\left| a + 10 \cdot \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - 2}} \right| + |a|}{b} \quad (9)$$

Yhtälöissä a on kalibrointikuvaajan y-akselin leikkauspiste ja b kulmakerroin. Lisäksi yhtälöissä y_i on havaittu signaalin arvo, \hat{y}_i kalibrointipisteisiin sovitetun regressiokuvaajan ennustama arvo ja $n - 2$ vapausasteiden määrä. Yhtälöistä 8 ja 9 laskettiin toteamis- ja määritysrajat viidessä kalibroinnissa. Lopulliset toteamis- ja määritysrajat saatiin näiden viiden tuloksen keskiarvoista.

Mittausepävarmuus määritettiin jokaiselle tutkittavalle yhdisteelle Nordtest TR 537:n mukaisesti Suomen Ympäristökeskuksen kehittämällä MUKIT-ohjelmalla ("Measurement Uncertainty kit").¹⁵⁵ Ohjelmalla laajennettu mittausepävarmuus on mahdollista laskea kontrollinäytteiden, rinnakkaisten näytteiden, pätevyyskoenäytteiden ja/tai saantokokeiden tuloksista. Laajennetun mittausepävarmuuden laskemiseksi käytettiin vaikutustekijää $k = 2$, jolloin mittausepävarmuudelle saatiin 95 %:n luotettavuusväli.¹⁵⁶ Menetelmiä 1 ja 3 varten ohjelma laski laajennetun mittausepävarmuuden siihen syötettyjen prosessivesi- ja kontrollinäytteiden tulosten perusteella. Tavoitteena oli saada alle 15 % laajennettu mittausepävarmuus.

Validointidatassa esiintyvät poikkeavat havainnot laskettiin Tukeyn menetelmällä.¹⁵⁷ Menetelmässä lasketaan ensin validointidatan ensimmäinen ja kolmas kvartaali, jonka väliin jää puolet mittaustuloksista. Väliin jäävän alueen suuruus kerrotaan 1,5:llä, ja tulos vähennetään ensimmäisestä kvartaalista tai lisätään kolmanteen kvartaaliin. Näin saadaan uusi ala- ja yläraja, jonka alittava tai ylittävä havainto katsotaan poikkeavaksi.

11.2 Menetelmän 1 validointi

Menetelmää on tarkoitus käyttää näytteille, joissa boorihappopitoisuus vaihtelee 0–7 g/kg välillä. Näin ollen validoinnissa käytettiin boorihappopitoisuudeltaan erisuuruisia prosessivesi- ja kontrollinäytteitä. Prosessivesinäytteitä otettiin kolmesta eri näytepisteestä. Osa näytteistä mitattiin suoraan ja osaan tehtiin standardinlisäyksiä koko pitoisuusalueen kattamiseksi. Kontrollinäytteiden metallipitoisuudet olivat 0,5; 1 ja 5 µg/L. Validointivaiheessa menetelmään lisättiin mangaani, koboltti, hopea ja antimoni. Analyysimenetelmän pitoisuusalue oli 0,5–5 µg/L.

Laitteistojen väliset vertailut toteutettiin ainoastaan kromille, raudalle, nikkelille ja kuparille, sillä muita yhdisteitä ei määritetä GFAAS:lla säännöllisesti. Erot GFAAS:n ja ICP-MS:n tulosten välillä olivat pääosin – kromin ja kuparin tapauksessa aina – tilastollisesti merkitseviä (liite 1, taulukko 1). Useimmiten GFAAS antoi isoja ja ICP-MS pieniä tuloksia kontrollinäytteen 0,5 µg/L tavoitepitoisuuteen tai prosessivesinäytteisiin tehtyihin standardinlisäyksiin nähden. ICP-MS-menetelmän käyttöönotossa on siis odotettavissa tulosten tason muutos pienemmäksi.

Liitteen 1 taulukoissa 2–9 on esitetty yhdeksän näytteen toistomittaukset. Rinnakkaisten prosessivesinäytteiden suhteellinen keskihajonta ei aina ollut tavoitteen mukaisesti alle 5 %. Näytteet 2–5 sisälsivät alle määritysrajojen kromia, mangaania, kobolttia, hopeaa ja antimonia. Näiden näytteiden suhteellisia keskihajontoja ei huomioitu. Vastaavasti näytteet 2, 4 ja 5 kuparille, 3, 4 ja 5 nikkeliä sekä 1, 2 ja 3 raudalle jätettiin huomiotta tulosten tarkastelusta. Näin ollen suhteellisten keskihajontojen keskiarvoiksi saatiin taulukossa 25 esitetyt luvut.

Taulukko 25. Menetelmän 1 validointitulokset. Taulukon merkintä TV tarkoittaa, että menetelmä täyttää vaatimukset selektiivisyyden ja lineaarisuuden osalta.

Parametri	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Ag	Sb
Laitevertailu	til. merk. ero	-	til. merk. ero	-	til. merk. ero	til. merk. ero	-	-
Toistettavuus (%)	4,4	6,8	6,9	4,8	6,9	6,2	3,2	4,7
Lab. sis. uusittavuus								
<i>Prosessivesinäytteet (%)</i>	4,9	5,2	9,0	4,6	4,0	4,7	3,5	6,2
<i>Kontrollinäytteet (%)</i>	7,5	7,1	4,3	7,6	7,3	3,4	5,2	6,6
Poikkeama (%)	-4,3	-3,7	+15,7	-2,1	-0,21	-0,82	-1,3	-2,0
Saanto (%)	102,1	100,2	94,9	101,0	102,1	107,8	96,8	98,5
Spesifisyys (%)	3,0	2,2	6,6	1,4	4,0	4,1	1,9	2,2
Selektiivisyys	TV	TV	TV	TV	TV	TV	TV	TV
Lineaarisuus	TV	TV	TV	TV	TV	TV	TV	TV
Toteamisraja (µg/L)	0,3	0,7	0,4	0,2	0,1	0,6	0,2	0,3
Määritysraja (µg/L)	1,0	1,1	1,5	0,5	0,3	1,9	0,5	0,8
Mittausepävarmuus								
<i>Koko pitoisuusalue (%)</i>	22	23	36	21	18	19	15	21
<i>Abs. pitoisuusalue (µg/L)</i>	-	0,32	0,72	0,17	0,25	-	0,10	0,18
<i>Suht. pitoisuusalue (%)</i>	20	19	16	17	10	9	12	16

Tulokset laboratorion sisäisen uusittavuuden määrittämisestä prosessivesinäytteistä on esitetty liitteen 1 taulukoissa 10–17. Taulukoiden suhteellisista keskihajonnoista laskettiin keskiarvot, jotka on esitetty yhdistekohtaisesti taulukossa 25. Kaikilla yhdisteillä luvut olivat tavoitteen mukaisesti alle 10 %.

Liitteen 1 kuvissa 1–8 on graafiset esitykset liitteen 1 taulukoista 10–17. Kuvista nähdään, että hyvin pienillä pitoisuuksilla lähellä määritysrajaa suhteellinen keskihajonta nousi yli 10 %. Kuviin on merkitty punaisella pystyviivalla se pitoisuus, jossa tutkittavan yhdisteen suhteellinen keskihajonta alitti 10 %:n rajan. Kromilla, koboltilla, hopealla ja antimonilla suhteellinen keskihajonta oli tavoitteen mukaisesti alle 10 % pitoisuusalueella 1–5 µg/L.

Vastaavasti nikkelille, mangaanille ja kuparille tämä pitoisuusalue oli 1,5–5 µg/L ja raudalle 2–5 µg/L.

Kontrollinäytteiden tulosten suhteelliset keskihajonnat on esitetty liitteen 1 taulukoissa 18–25. Kontrollinäyte 0,5 µg/L tuotti tavoitearvon ylittäviä suhteellisia keskihajontoja kaikkien muiden paitsi hopean ja antimonin tapauksessa. Raudan, koboltin, nikkelin ja kuparin kohdalla ylitys oli pieni, mutta kromin ja mangaanin suhteelliset keskihajonnat olivat yli 30 %. Kontrollinäytteet 1 ja 5 µg/L sen sijaan tuottivat 10 % alituksen. Taulukkoon 25 on koottu kontrollinäytteiden suhteellisten keskihajontojen keskiarvot yhdistekohtaisesti. Keskiarvoihin on laskettu mukaan vain määritysrajan ylittävät kontrollinäytteet.

On huomattava, että kromin, raudan ja kuparin osalta kontrollinäytteen 1 µg/L tulosten suhteellinen keskihajonta oli alle 10 % vain lyhyissä näytesarjoissa (alle 10 näytettä, liitteen 1 taulukoissa 18, 20 ja 23 merkitty erikseen punaisella). Yli 10 näytettä sisältävissä määrityksissä kontrollinäytteen 1 µg/L tulosten suhteelliset keskihajonnat olivat 21 % kromille, 14 % raudalle ja 31 % kuparille. Näytesarjan pituus ei kuitenkaan vaikuttanut kontrollinäytteen 0,5 µg/L tuloksiin, sillä sen pitoisuus oli alle kyseisten yhdisteiden määritysrajojen.

Liitteen 1 taulukoissa 18–25 on myös laskettu kontrollinäytteiden absoluuttiset ja suhteelliset poikkeamat tavoitepitoisuuksista. Kaikilla muilla metalleilla paitsi raudalla kontrollinäytteiden tulosten suhteelliset poikkeamat tavoitepitoisuuksista olivat alle 10 %. Raudan määrittämisessä vain kontrollinäytteen 5 µg/L tulosten suhteellinen poikkeama oli alle 10 %. Kuparitulosten suhteelliset poikkeamat kontrollinäytteille 0,5 ja 1 µg/L olivat alle 10 % vain alle 10 näytettä sisältäneissä näytesarjoissa. Taulukossa 25 on ilmoitettu kolmen kontrollinäytteen keskiarvo yhdistekohtaisesti.

Liitteen 1 taulukoissa 10–17 on laskettu saannot prosessivesinäytteistä. Saantoprosenteista laskettiin myös yhdistekohtaiset keskiarvot (taulukko 25). Saantoprosentit olivat kaikilla analysoiduilla metalleilla yli 85 %, kun mukaan laskettiin vain määritysrajan ylittävien pitoisuuksien saannot.

Spesifisyydestä saatiin kaikille muille yhdisteille paitsi raudalle alle 5 %:n ero kulmakertoimiin. Tulokset on esitetty sekä liitteen 1 taulukossa 26 että tämän kappaleen taulukossa

25. Raudalla kulmakertoimien välinen ero oli 6,6 %. Tulos hyväksyttiin, sillä tavoitearvon ylitys oli pieni.

Selektiivisyyksistä piirrettiin laimennoskerrointa ja laimennosvastetta kuvaavat graafiset esitykset (liite 1, kuvat 9–16). Tulokset laimennuskokeista on myös esitetty liitteen 1 taulukossa 27. Ainoastaan mangaanin määrittämisessä 2,5-kertainen laimennos ja boorihapon lisääminen tuottivat kummallekin näytteille selvästi pienemmän tuloksen kuin tavoitepitoisuus. Keskimäärin laimentaminen boorihappolisäyksellä tai ilman ei vaikuttanut tulosten suuruuteen. Näin ollen menetelmän voidaan sanoa olevan myös selektiivinen kaikille tutkittaville yhdisteille.

Residuaalitarkastelut on esitetty liitteen 1 kuvissa 17–24. Residuaalitarkastelussa havaittiin, että kaikkien tutkittavien yhdisteiden residuaalipisteet asettuivat kuvaajassa tavoitteen mukaisesti nollan molemmille puolille. Koboltin ja hopean tapauksessa oli havaittavissa lievää kaareutumista, mutta ei kuitenkaan mitään selkeää trendiä.

Kromin, raudan ja kuparin signaalit olivat heliumtörmäytykselläkin nollanäytteessä aina yli 1000 pulssia sekunnissa, vaikka signaalimonitorointi ennen analyysia näytti niille vain kymmeniä pulsseja sekunnissa. Tämän seurauksena kyseisillä yhdisteillä ei päästy validointivaiheessa yhtä alhaisiin toteamis- ja määrittämissrajoihin kuin muilla metalleilla. Toteamis- ja määrittämissrajat primäärijäähdytynäytteen mittauksista on esitetty liitteen 1 taulukoissa 28–31.

Mangaanin, koboltin, hopean ja antimonin toteamis- ja määrittämissrajat laskettiin myös kalibrointikuvaajien avulla. Nämä tulokset on esitetty liitteen 1 taulukoissa 32 ja 33. Myös mangaanin toteamis- ja määrittämissrajat olivat korkeammat kuin oli tavoite, mutta sen signaali oli nollanäytteessä keskimäärin 400 pulssia sekunnissa. Toteamis- ja määrittämissrajat kullekin yhdisteelle on koottu taulukkoon 25.

Tutkittavien yhdisteiden mittausepävarmuudet laskettiin MUKIT-ohjelmalla kahdella tavalla käyttäen vaikutustekijää $k = 2$. Kummankin laskutavan tulokset on esitetty liitteen 1 taulukoissa 34–36. Ensimmäisessä vaihtoehdossa laajennettu mittausepävarmuus laskettiin koko pitoisuusalueelle 0,5–5 µg/L. Tässä käytettiin hyväksi koko pitoisuusalueen kattavia

prosessivesinäytteitä sekä kontrollinäytteitä 1 ja 5 µg/L. Näin laskettuna mittausepävarmuudet vaihtelivat 15–36 % välillä (taulukko 25).

Toisessa mittausepävarmuuden määrittämisvaihtoehdossa pitoisuusalue jaettiin kahteen alueeseen sen mukaan, mistä pitoisuudesta eteenpäin laboratorion sisäinen uusittavuus oli alle 10 %, kuten liitteen 1 kuvat 1–8 osoittavat (punainen pystyviiva). Rajan alittavalle pitoisuusalueelle laskettiin absoluuttinen mittausepävarmuus ja rajan ylittävälle suhteellinen mittausepävarmuus. Absoluuttisella mittausepävarmuusalueella epävarmuuden yksikkönä käytettiin µg/L. Suhteellisella mittausepävarmuusalueella epävarmuus ilmoitettiin prosentteina. Absoluuttiset ja suhteelliset pitoisuusalueet on esitetty yhdistekohtaisesti liitteen 1 taulukoissa 33 ja 34.

Laskennassa käytettiin hyväksi kunkin pitoisuusalueen kattavia prosessivesinäytteitä. Absoluuttisella alueella käytettiin lisäksi kontrollinäytteitä 0,5 tai 1 µg/L. Suhteellisella alueella kontrollinäytteet olivat 1 tai 5 µg/L. Tällä tavalla laskettuna absoluuttiset mittausepävarmuudet vaihtelivat 0,10–0,72 µg/L välillä (taulukko 25). Suhteellisten mittausepävarmuuksien vaihteluväli oli 9–20 % (taulukko 25). Kromille ja kuparille ei voitu määrittää absoluuttisia mittausepävarmuuksia, sillä niiden määrittämisrajat olivat korkeammat kuin 10 %:n suhteellisen keskihajonnan raja.

11.3 Menetelmän 3 verifiointi

Menetelmän optimointivaiheessa määritettiin kromia, mangaania, rautaa ja nikkeliä. Rauta jätettiin menetelmästä pois, mutta menetelmään lisättiin validointivaiheessa kupari. Kuparin pitoisuusalueeksi valittiin 10–100 µg/L kuten kromilla ja mangaanilla. Nikkelin pitoisuusalue oli 10–200 µg/L. Kuten kappaleessa 11.1 mainittiin, näytteitä 10–17 käytettiin menetelmän 3 verifiointissa. Näytteet otettiin reaktorin alasajon aikaan primäärijäähdytteestä. Kromin ja kuparin toistettavuuden arvioinnissa käytettiin näytteiden 10, 15, 16 ja 17 tuloksia. Mangaanin ja nikkelin osalta käytettiin kaikkia tuloksia. Kontrollinäytteiden pitoisuudet verifiointissa olivat 10, 100 ja 200 µg/L. Menetelmästä määritettiin ennen sen käyttöönottoa toistettavuus, laboratorion sisäinen uusittavuus, saanto, poikkeama, lineaarisuus, toteamis- ja määrittämisrajat sekä mittausepävarmuus.

Tulokset toistettavuuden, laboratorion sisäisen uusittavuuden ja saannon määrittämisestä on esitetty liitteen 2 taulukoissa 1, 2 ja 3. Sekä primäärijäähdyte- että kontrollinäytteiden suhteelliset keskihajonnat olivat kaikissa tapauksissa alle 10 %, mikä oli tavoite toistettavuuden ja laboratorion sisäisen uusittavuuden suhteen. Saantoprosentitkin olivat pääosin hyviä. Vain kahdessa tapauksessa nikkelin saantoprosentti oli alle 85 %. Kaikkien näytteiden keskiarvoinen saantoprosentti oli kuitenkin nikkelillä 90,2 %, jolloin tulokset voitiin hyväksyä.

Kontrollinäytteiden mittaustulokset on esitetty liitteen 2 taulukossa 3. Kontrollinäytteiden keskiarvon suhteellinen poikkeama oli korkeimmillaankin vain noin 5 %. Menetelmä täytti laatuvaatimukset siis myös poikkeaman osalta.

Liitteen 2 kuvissa 1–4 on esitetty tutkittavien yhdisteiden residuaalitarkastelut. Kuvista 1–4 nähdään, että kaikilla yhdisteillä kalibrointipisteet asettuivat kuvaajiin satunnaisesti nollan molemmille puolille, joka oli tavoite lineaarisuuden suhteen. Menetelmä oli siis lineaarinen pitoisuusalueilla 10–100 µg/L ja 10–200 µg/L.

Mittaukset toteamis- ja määrittämissä varten on esitetty liitteen 2 taulukossa 4. Toteamis- ja määrittämissä on esitetty myös taulukossa 26 pyöristämisen jälkeen. Nikkelille valittiin konservatiivisemmat rajat kuin toistomittausten tuloksista saatiin.

MUKit-ohjelmassa käytettiin laboratorion sisäisen uusittavuuden laskemiseksi primäärijäähdytenäytteitä, joista oli tehty kuusi rinnakkaista määrittäystä, sekä analyysien alussa ja lopussa mitattuja 10 µg/L kontrollinäytteitä (18 määrittäystä). Menetelmän ja laboratorion poikkeama laskettiin 18:n kontrollinäytteen 100 µg/L avulla. Tuloksista nähdään (liite 2, taulukko 5), että laajennetusta epävarmuudesta suurempi osa aiheutuu laboratorion sisäisestä uusittavuudesta kuin menetelmän ja laboratorion poikkeamasta. Kaiken kaikkiaan laajennetut mittausepävarmuudet ovat 20–23 % kaikilla yhdisteillä.

Taulukossa 26 on vedetty yhteen menetelmän 3 verifiointitulokset. Tässäkin kunkin parametrin osalta on käytetty usean näytteen keskiarvoa.

Taulukko 26. Menetelmän 3 verifiointitulokset.

Parametri	Cr	Mn	Ni	Cu
Pitoisuusalue (µg/L)	10–100	10–100	10–200	10–100
Toistettavuus (%)	2,7 ± 1,2	2,7 ± 1,1	5,4 ± 2,2	5,8 ± 2,5
Lab. sis. uusittavuus				
Primäärijäähdystenäytteet (%)	2,7	2,7	5,4	5,8
Kontrollinäytteet (%)	7,7	6,8	8,0	7,5
Poikkeama (%)	+5,5 ± 0,5	+4,6 ± 1,4	-1,2 ± 2,1	-0,01 ± 2,7
Saanto (%)	101,8 ± 4,5	101,8 ± 6,0	90,2 ± 5,2	99,2 ± 5,3
Toteamisraja (µg/L)	1,0	0,5	0,1	0,3
Määrittämisraja (µg/L)	3,2	1,6	0,3	1,0
Mittausepävarmuus (%)	23	20	23	21

12. JOHTOPÄÄTÖKSET KOKEELLISESTA OSIESTA

Tässä työssä verrattiin kahta esikäsittelymenetelmää boorihapon poistoon prosessivesistä ennen metallinmäärittystä ICP-MS:lla. Ensimmäisessä menetelmässä boorihappopitoisen prosessiveden annettiin reagoida etanolin kanssa, jolloin muodostui maljalta helposti haihtuva boorihapon esteri. Haihduttamalla boorihappopitoisuus saatiin jopa yli 1000 kertaa pienemmäksi, kuten näytteelle C tehty boorihapon määrittäminen titraamalla osoitti. Vaikka boorihappopitoisuudeltaan pienemmistä näytteistä ei määritetty haihdutuskokeen yhteydessä boorihappopitoisuutta titraamalla, ei ole syytä olettaa, etteikö haihdutustehokkuus olisi niilläkin yhtä hyvä.

Haihdutuskokeissa ISTD lisättiin suoraan kalibrointistandardeihin, joissa sen pitoisuus oli 10 µg/L. Osaan haihdutettavista näytteistä (A1–B3) sisäinen standardi lisättiin suoraan näytenäytteeseen, jotta saatiin sama 10 µg/L pitoisuus. Näiden näytteiden sisäisen standardin saanto oli alle 1 %, mutta tutkittavien yhdisteiden signaaleissa ei tapahtunut samanlaista laskua kuin sisäiselle standardille. Mikäli ISTD:n häviöt johtuisivat näytteensyötöstä, se olisi ollut havaittavissa myös kalibrointistandardien määrittämisessä. Kalibrointistandardien analyysin aikana sisäisen standardin saanto oli kuitenkin 85–115 %. Matriisin häiriöt ovat myös epätodennäköinen vaihtoehto ISTD:n häviöihin, sillä boorihapon poistumisen jälkeen näytematriisiin suolapitoisuus oli huomattavasti pienempi.

Näytteisiin B4–D3 ISTD lisättiin suoraan haihdutusmaljalle ensimmäisen näyteläisäyksen kanssa. Näytteille D1–D3 sisäisen standardin saanto oli yli 85 %, mutta näytteelle B4 alle

50 %. Näytettä B4 oli kuitenkin säilytetty yhden vuorokauden ajan ennen mittausta, kun taas näytteet D1–D3 analysoitiin haihdutuspäivänä. Todennäköisimmin ISTD:n häviöt johtuivat näytteiden säilyttämisestä. Näytteitä A1–B3 säilytettiin mittapulloissa yli kaksi kuukautta ennen määrittystä, mikä saattoi olla säilymisen kannalta liian pitkä aika sisäisen standardin metalleille (skandium, germanium ja indium). Todennäköisesti tänä aikana tapahtui kyseisten metallien adsorptiota näytepullon seinämiin. Tämä voi olla ongelma, kun metalliliuoksen pitoisuus on luokassa $\mu\text{g/L}$.¹⁵⁸

Sisäisen standardin heikko saanto ei ollut haihdutusmenetelmän ainoa ongelma. Tulokset poikkesivat suurimmassa osassa määrittämisistä yli 10 % tavoitepitoisuuksista. Lisäksi näytteissä D1–D3 havaittiin rauta- ja kuparikontaminaatio. Menetelmä toimi parhaiten mangaanille, jonka saannot olivat lähes poikkeuksetta hyviä. Menetelmää voitaisiin soveltaa myös koboltin ja nikkelin määrittämiseen boorihappopitoisista vesistä. Tulosten perusteella haihdutusmenetelmä ei kuitenkaan sovellu muiden tutkittujen yhdisteiden määrittämiseen.

Haihdutusmenetelmän käyttökelpoisuutta parantaisi suuremmat metallipitoisuudet. Tarpeeksi suurilla metallipitoisuuksilla riittää 10 ml:n näytteen haihduttaminen eikä menetelmä silloin ole turhan aikaavievä. Menetelmällä on mahdollista konsentroida näytteitä, mutta silloin haihdutettava tilavuus on sen verran iso, että haihduttamisessa kuluu paljon aikaa. Loviisassa kappaleessa 8.1 kuvatut tyypilliset metallipitoisuudet ajosyklin aikana vaatisivat siis useiden tuntien haihduttamisen. Vuosihuollon aikaisiin kymmenien-satojen $\mu\text{g/L}$ pitoisuuksiin menetelmää kannattaisi vielä testata.

Toisessa esikäsittelymenetelmässä käytettiin aerosolilaimennosta näytteensyötön yhteydessä. Aerosolilaimennos soveltui hyvin esikäsittelymenetelmäksi kolmeen eri metallinmäärittämenetelmään, joista kaksi validoitiin ja verifioitiin. HMI-teknologiaa käytettäessä helpointa analyysin kannalta olisi, että standardeihin ei tarvitsisi lisätä näytteiden sisältämää määrää boorihappoa. Maaliskuussa 2016 analysoitiin pätevyyskoe näytteet, joiden määrittämisessä kalibrointistandardeihin ei lisätty boorihappoa. Kaikkien muiden paitsi magnesiumin tulosten suhteelliset poikkeamat tavoitepitoisuuksista olivat alle 10 %. Tulokset osoittivat, ettei näytteiden ja kalibrointistandardin matriisien tarvinnut olla yhteneviä HMI-laimennosta käytettäessä.

Menetelmien optimointi johti kuitenkin boorihapon lisäämiseen kaikissa kolmessa analyysimenetelmässä. Tällöin lokakuussa 2016 mitatuissa pätevyyskoenäytteissä magnesiumin, alumiinin, kromin ja kuparin tulosten suhteelliset poikkeamat tavoitearvoista olivat pienempiä kuin maaliskuussa 2016. Muiden yhdisteiden, paitsi sinkin, suhteelliset poikkeamat tavoitearvoista olivat edelleen alle 10 %.

HMI-laimennosta käytävissä analyysimenetelmissä tavoitteena oli saada mahdollisimman monta metallia samaan menetelmään analyysien nopeuttamiseksi. Menetelmissä jouduttiin näin ollen tekemään valintoja HMI-laimennoksen voimakkuuden ja boorihapon lisäämisen suhteen. Tämän takia menetelmät eivät olleet optimaalisia kaikkien tutkittavien yhdisteiden määrittämiseen. Esimerkiksi menetelmän 1 optimointitesteissä kuparin osalta saatiin selkeä tulos, että kalibrointistandardeihin ei kannattaisi lisätä boorihappoa. Menetelmän 1 validoinnissa kuparin toistettavuus oli yli 5 % sekä sen toteamis- ja määrittämisrajat 0,6 µg/L ja 1,9 µg/L. Näiden tulosten perusteella kuparin määrittämiseen voisi olla syytä optimoida oma menetelmä, jossa kalibrointistandardeissa ei ole boorihappoa ja jolla määritettäisiin alle 5 µg/L kuparipitoisuuksia korkeintaan 7 g/kg boorihappoa sisältävistä prosessivesistä.

Myös rautaa kannattaisi määrittää omilla analyysimenetelmillä, vaikka se merkitseekin analyysieihin kuluvan ajan pitenemistä. Tässä työssä raudalle ei saatu ollenkaan toimivaa määrittämis menetelmää pitoisuusalueelle 10–200 µg/L, vaikka heliumtörmäytys oli käytössä. Menetelmän 1 validoinnissa rautatulosten toistettavuus, poikkeama, spesifisyys ja koko pitoisuusalueen laajennettu mittausepävarmuus olivat liian isoja validointisuunnitelmassa asetettuihin tavoitteisiin nähden. Raudan määrittäminen voisi toimia paremmin, jos sen signaalia säätäisi laiteparametreilla muiden tutkittavien yhdisteiden häiriintymättä.

Menetelmän 1 validoinnissa kromi, koboltti, hopea ja antimoni täyttivät kaikki laatuvaatimukset. Nikkelin ja mangaanin toistettavuus olivat hieman yli tavoitteiden, mutta niiden muut validointiparametrit olivat tavoitteiden mukaisia. Kromin, mangaanin, raudan ja kuparin määrittämisrajat olivat validointitulosten perusteella muita tutkittavia yhdisteitä korkeammat. Olisi ollut toivottavaa päästä myös näillä metalleilla alhaisempiin määrittämisrajoihin kuin 1,0 µg/L, 1,1 µg/L, 1,5 µg/L ja 1,9 µg/L, vaikka toteamis- ja määrittämisrajojen suhteen ei annettu validointisuunnitelmassa tavoitearvoja. Suuri boorihappopitoisuus saattoi häiritä erityisesti mangaanin määrittäystä lähellä määrittämisrajaa,

sillä esteröintireaktiossa mangaanin saannot olivat boorihapon poiston jälkeen pääosin hyviä.

Kromille, raudalle ja kuparille nollanäyte antoi signaalimonitoroinnissa signaaleja, jotka olivat korkeintaan kymmeniä pulsseja sekunnissa heliumtörmäytyksen ollessa käytössä. Kuitenkin kalibroitinnollan signaalit olivat aina yli 1000 pulssia sekunnissa, vaikka se oli täysin nollanäytteen kaltainen. Tämän arveltiin vaikuttavan korkeisiin määritysrajoihin. Suuret nollanäytteen signaalit voivat olla merkki argonin ja liuottimen aiheuttamista häiriöistä.^{50,72} Mikäli häiriöitä esiintyy, niiden kuitenkin olettaisi näkyvän myös signaalimonitoroinnissa.

Suuria nollanäytteiden signaaleja yritettiin ratkoa monella tavalla. Huuhteluaikoja pidennettiin, standardeihin lisättävän boorihapon puhtaus tarkistettiin ja nollanäytteet otettiin joka kerta eri näytekupista. Nollanäytteen signaali kokeiltiin myös vähentää tuloksista. Menetelmässä 3 analysoitiin nollanäytteitä ennen standardeja ISTD:n tasoittumiseksi, ja tämän toivottiin auttavan myös kalibroitinnollan signaalin pienenemisessä. Tätä ei ehditty testaamaan menetelmässä 1 kuin kerran, mutta sitä kannattaisi vielä kokeilla.

ICP-MS:n osien puhtaudella ja näytesarjojen pituudella huomattiin olevan merkitys tuloksiin. Ennen kuin puhtaat osat olivat tasapainottuneet matriisin suhteen varsinkin kuparin ja raudan kalibroitikuvaajien korrelaatiokertoimet olivat huonoja. Yli 10 näytettä sisältäneissä määrittelyissä taas kuparisignaali pieneni suurimmillaan 43 % kalibroitinnollan ja määrittelyn päättävän nollanäytteen välillä. Tämä vaikutti määrittelyn päätteeksi mitattavien kontrollinäytteiden suhteelliseen poikkeamaan ja keskihajontaan. HMI-menetelmien käyttöön on löydettävä sopiva tasapaino osien vaihdon ja näytesarjojen pituuden suhteen, jotta menetelmät pysyvät luotettavina.

Menetelmän 3 validointi tuotti todella hyviä tuloksia, ja se otettiin käyttöön syyskuussa 2016. Menetelmän huonona puolena voidaan pitää sitä, ettei sillä voida määrittää rautaa. Loviisassa rautaa määritetään siis edelleen GFAAS-menetelmällä. Menetelmä 3 vaatii myös usean nollanäytteen mittaamista ennen kalibroitintia, mikä pidentää analyysin kestoa.

Laajennetut mittausepävarmuudet olivat kaikilla yhdisteillä n. 20 % kummassakin menetelmässä. Validointisuunnitelman mukaan laajennetun mittausepävarmuuden tavoite oli alle 15 %. Tähän ei päästy yhdelläkään tutkitulla yhdisteellä, jos laskettiin koko pitoisuusalueen laajennettu mittausepävarmuus. Menetelmässä 1 saatiin nikkelille, kuparille ja hopealle alle 15 % suhteellinen mittausepävarmuus suhteellisella pitoisuusalueella, kun pitoisuusalue jaettiin absoluuttiseen ja suhteelliseen pitoisuusalueeseen.

Suurin epävarmuuden lähde kummassakin menetelmässä oli kontrollinäytteet, joiden pitoisuudet olisi voitu valita validoinnissa toisin. Nyt varsinkin menetelmässä 3 pitoisuusalueille ei valittu kontrollinäytettä keskeltä kalibrointikuvaajaa, joka olisi edustanut keskiarvopitoisuutta. Menetelmän 3 ollessa käytössä on kontrollinäytteen pitoisuutena ollut myös 50 µg/L, joten mittausepävarmuutta voidaan myöhemmin arvioida uudelleen näiden näytteiden valossa.

Kappaleessa 10.3.4 todettiin, että menetelmässä 3 on mitattava kolme nollanäytettä ennen kalibrointia, jotta ISTD:n saanto pysyi tasaisena. Näin tehtiin myös menetelmän validoinnissa. Menetelmän 3 käytössä osien vaihdon jälkeen jouduttiin kuitenkin määrittämään jopa 6 nollanäytettä ennen kalibrointia. Tälläkin perusteella menetelmän 3 mittausepävarmuus on syytä arvioida myöhemmin uudelleen.

Voidaan myös miettiä, mikä on realistinen laajennettu mittausepävarmuus boorihappomatriisissa HMI-menetelmillä. HMI-teknologia poistaa epävarmuuden, joka tulisi erillisessä pullossa tehtävästä laimentamisesta. Lisäksi teknologialla saadaan kuumempi ja häiriökestävämpi plasma kuin ilman HMI-laimennosta.⁵¹ Aerosolilaimennoksen takia matriisin häiriöt saadaan selvästi pienemmiksi, mutta seurauksena voi olla jopa huonompi herkkyys ja korkeammat määritysrajat kuten Loviisassakin.

Jos kaikkien metallien määritysrajoja ei saada riittävän alas, Loviisassa voitaisiin harkita näytteiden analysoimista standardinlisäysmenetelmällä. Tällöin metallipitoisuuksien määritys tapahtuisi suuremmilla pitoisuusalueilla. Boorihappopitoisille prosessivesille voitaisiin kokeilla myös muita esikäsittelymenetelmiä – kuten kirjallisessa osiossa esitettyjä neste-neste- tai kiinteäfaasiuuttoa – joilla näytteitä saataisiin esimerkiksi konsentroitua.

13. YHTEENVETO KOKEELLISESTA OSIOSTA

Tämän työn kokeellisessa osiossa määritettiin metalleja ICP-MS:lla Loviisan ydinvoimalan boorihappopitoisista prosessivesistä. Boorihapon pitoisuus prosessivesissä on suurimmillaan 14 g/kg, jolloin se on matriisin yhdisteistä ylivoimaisesti eniten häiritsevä aine. ICP-MS:lle ei voi syöttää käsittelemättömiä prosessivesinäytteitä ilman, että laitteisto tukkeutuu nopeasti. Prosessivesinäytteet oli siis esikäsiteltävä.

Kokeellisessa osiossa verrattiin kahta esikäsitteilymenetelmää boorihapon poistoon prosessivesinäytteistä. Ensimmäisessä menetelmässä boorihappopitoinen prosessivesi reagoi etanolin kanssa muodostaen haihtuvan esterin. Tällä esikäsitteilymenetelmällä boorihapon pitoisuus näytteessä pieneni jopa 1000-kertaisesti. Menetelmä kärsi kuitenkin lukuisista ongelmista, kuten ISTD:n heikoista saannoista sekä yhdisteiden menettämisestä ja kontaminaatiosta. Näistä syistä menetelmää ei otettu Loviisassa käyttöön.

Toisessa menetelmässä prosessivesinäytteitä laimennettiin näytteensyötön yhteydessä argonkaasulla. HMI-laimennos soveltui hyvin esikäsitteilymenetelmäksi kolmeen eri metallinmääritysmenetelmään, joista kaksi validoitiin ja verifioitiin. Validoinnin ja verifioinnin tuloksista erityisesti raudan määrittämisessä on vielä kehitettävää. Toistettavuus, mittausepävarmuus ja neljän metallin määritysrajat olivat korkeammat kuin toivottiin. Yksi kolmesta menetelmästä otettiin Loviisassa käyttöön kokeellisen osion suoritusajana.

14. LÄHTEET

1. Yapati, H., Bhogineni, S., Chirumamilla, S. ja Sessaiah, K. *J. Chem. Sci.* **128** (2016) 779–786.
2. Admassie, S., Elfwing, A., Skallberg, A. ja Inganäs, O. *Environ. Sci.: Water Res. Technol.* **1** (2015) 326–331.
3. Zhang, T.-L., Ma, H.-M., Wang, J.-J., Zhu, C.-Y. ja Wang, B.-B. *Chinese J. Polym. Sci.* **31** (2013) 1108–1116.
4. Tapaswi, P.K., Moorthy, M.S., Park, S.S. ja Ha, C.-S. *J. Solid State Chem.* **211** (2014) 191–199.
5. Mafu, L.D., Mamba, B.B. ja Msagati, T.A.M. *J. Saudi Chem. Soc.* **20** (2016) 594–605.
6. Mane, S., Ponrathnam, S. ja Chavan, N. *J. Appl. Polym. Sci.* **133** (2016) 42849.
7. Lenoble, V., Meouche, W., Laatikainen, K., Garnier, C., Brisset, H., Margailan, A. ja Branger, C. *J. Colloid Interf. Sci.* **448** (2015) 473–481.
8. Daşbaşı, T., Saçmacı, Ş., Ülgen, A. ja Kartal, Ş. *Food Chem.* **174** (2015) 591–596.
9. Butt, S.B ja Riaz, M. *J. Liq. Chromatogr. R. T.* **32** (2009) 1045–1064.
10. Borkowska-Burnecka, J., Szymczycha-Madeja, A. ja Żytnicki, W. *J. Hazard. Mater.* **182** (2010) 477–483.
11. Lenoble, V., Laatikainen, K., Garnier, C., Angeletti, B., Coulomb, B., Sainio, T. ja Branger, C. *Chem. Eng. J.* **304** (2016) 20–28.
12. Duran, C., Senturk, H.B., Gundogdu, A., Bulut, V.N., Eici, L., Soylak, M., Tufekci, M. ja Uygur, Y. *Chinese J. Chem.* **25** (2007) 196–202.
13. Gouda, A.A. ja Al Ghannam, S.M. *Food Chem.* **202** (2016) 409–416.
14. Karatapanis, A.E., Petrakis, D.E. ja Stalikas, C.D. *Anal. Chim. Acta* **726** (2012) 22–27.
15. Kumar, B.N., Harinath, Y., Sathyanarayana, B., Suneeta, Y. ja Sessaiah, K. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **92** (2012) 1341–1351.
16. Liu, M., Yang, L. ja Zhang, L. *Talanta* **161** (2016) 288–296.
17. Marahel, F., Ghaedi, M., Shokrollahi, A., Montazerozohori, M. ja Davoodi, S. *Chemosphere* **74** (2009) 583–589.
18. Yavuz, E., Tokalıoğlu, Ş., Erkıılıç, H. ja Soykan, C. *Anal. Lett.* **50** (2017) 364–378.
19. Zhang, X.-P., Liu, F.-Q., Zhu, C.-Q., Xu, C., Chen, D., Wei, M.-M., Liu, J., Ling, C., Li, A.-M. ja You, X.-Z. *RSC Adv.* **5** (2015) 75985–75997.

20. Mohammadi, S.Z., Shamspur, T. ja Baghelani, Y. M. *Arab. J. Chem.* (2014), painossa, saatavilla sähköisesti 5.12.2014.
21. Luiz Silva, E., dos Santos Roldan, P. ja Fernanda Giné, M. *J. Hazard. Mater.* **171** (2009) 1133–1138.
22. Şahin, Ç.A., Tokgöz, İ. ja Bektaş, S. *J. Hazard. Mater.* **181** (2010) 359–365.
23. Behbahani, M., Salarian, M., Bagheri, A., Tabani, H., Omid, F. ja Fakhari, A. *J. Food. Compos. Anal.* **34** (2014) 81–89.
24. Shakerian, F., Kim, K.-H., Kwon, E., Szulejko, J.E., Kumar, P., Dadfarnia, S. ja Shabani, A.M.H. *Trends Anal. Chem.* **83** (2016) 55–69.
25. Hassan, J., Zari, N. ja Tabar-Heydar, K. *J. Anal. Chem.* **71** (2016) 365–371.
26. Platzner, S., Kar, M., Leyma, R., Chib, S., Roller, A., Jirsa, F., Krachler, R., MacFarlane, D.R., Kandjoller, W. ja Keppler, B.K., *J. Hazard. Mater.* **324** (2017) 241–249.
27. Ibrahim, W.A.W., Nodeh, H.R. ja Sanagi, M.M. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **46** (2016) 267–283.
28. Herrero Latorre, C., Álvarez Méndez, J., Barciela García, J. García Martín, S. ja Peña Crecente, R.M. *Anal. Chim. Acta* **749** (2012) 16–35.
29. http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/?uri=uriserv:OJ.L_.2006.364.01.0005.01.FIN, luettu 16.1.17
30. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/PDF/?uri=CELEX:02009R1223-20160812&from=EN>, luettu 16.1.17
31. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/PDF/?uri=CELEX:02009L0048-20140721&from=EN>, luettu 16.1.17
32. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/PDF/?uri=CELEX:32008L0050&from=EN>, luettu 16.1.17).
33. Tóth, G., Hermann, T., Da Silva, M.R. ja Montanarella, L. *Environ. Int.* **88** (2016) 299–309.
34. Reinikainen, J. *Maaperän kynnys- ja ohjearvojen määrittämisperusteet*. Suomen ympäristökeskus, Edita Prima Oy, Helsinki, 2007.
35. <http://www.lenntech.com/applications/drinking/standards/eu-s-drinking-water-standards.htm>, luettu 16.1.17
36. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/PDF/?uri=CELEX:31986L0278&from=EN>, luettu 16.1.17
37. Hu, B., He, M. ja Chen, B. *Anal. Bioanal. Chem.* **407** (2015) 2685–2710.

38. Mendil, D., Karatas, M. ja Tuzen, M. *Food Chem.* **177** (2015) 320–324.
39. Alan, M., Kara, D. ja Fisher, A. *Separ. Sci. Technol.* **42** (2007) 879–895.
40. Giakisikli, G., Zachariadis, P., Kila, I., Teshima, N. ja Anthemidis, A. *Anal. Lett.* **49** (2016) 929–942.
41. Janssen, C.H.C., Macías-Ruvakcaba, N.A., Aguilar-Martínez, M. ja Kobrak, M.N. *Int. Rev. Phys. Chem.* **34** (2015) 591–622.
42. Martín-Calero, A., Pino, V. ja Afonso, A.M. *Trends Anal. Chem.* **30** (2011) 1598–1618.
43. Martinis, E.M., Berton, P., Monasterio, P. ja Wuilloud, R.G. *Trends Anal. Chem.* **29** (2010) 1184–1201.
44. Parmentier, D., Paradis, S., Metz, S.J., Wiedmer, S.K. ja Kroon, M.C. *Chem. Eng. Res. Des.* **109** (2016) 553–560.
45. Saraji, M. ja Boroujeni, M.K. *Anal. Bioanal. Chem.* **406** (2014) 2027–2066.
46. Gouda, A.A. *Talanta* **146** (2016) 435–441.
47. Peng, G., He, Q., Zhou, G., Li, Y., Su, X., Liu, M. ja Fana, L. *Anal. Methods* **7** (2015) 6732–6739.
48. Dydo, P. ja Turek, M. *Desalination* **310** (2013) 2–8.
49. Humbatov, F.Y., Ahmadov, M.M., Balayev, V.S. ja Suleymanov, B.A. *J. Chem. Chem. Eng.* **9** (2015) 288–295.
50. Larivière, D., Tremblay, M., Durand-Jézéquel, M. ja Tolmanchev, S. *Anal. Biolanal. Chem.* **403** (2012) 409–418.
51. Celo, V., Dabek-Zlotorzynska, E., Zhao, J. Okonskaia, I. ja Bowman, D. *Anal. Chim. Acta* **706** (2011) 89–96.
52. Lampén, M. *Matkakertomus Paksin ydinvoimalasta*, Unkarista. Fortum Oyj:n sisäinen dokumentti, 2013.
53. Smith, D.R. ja Nordberg, M. teoksessa *Handbook on the Toxicology of Metals*, toim. Nordberg, G.F., Fowler, B.A. ja Nordberg, M. 4. painos, Elsevier Inc., Hollanti, 2015, luku 2, s. 15-44.
54. Duffus, J.H. *Pure Appl. Chem.* **74** (2002) 793–807.
55. Weber, G., von Wirén, N. ja Hayen, H. *J. Sep. Sci.* **31** (2008) 1615–1622.
56. Tsednee, M., Huang, Y.-C., Chen, Y.-R. ja Yeh, K.-C. *Sci. Rep.* **6** (2016) 26785.
57. Keith-Roach, M.J. *Anal. Chim. Akta* **678** (2010) 140–148.
58. Ando, Y., Nagata, S., Yanagisawa, S. ja Yoneyama, T. *Funct. Plant Biol.* **40** (2013) 89–100.

59. Dell'mour, M., Koellensperger, G., Quirino, J.P., Haddad, P.R, Stanetty, C., Oburger, E., Puschenreiter, M. ja Hann, S. *Electrophoresis* **31** (2010) 1201–1207.
60. Laatikainen, K., Lahtinen, M., Laatikainen, M. ja Paatero, E. *Hydrometallurgy* **104** (2010) 14–19.
61. Meermann, B. ja Sperling, M. *Anal. Bioanal. Chem.* **403** (2012) 1501–1522.
62. Jabłońska-Czapla, M. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **12** (2015) 4739–4757.
63. Clough, R., Drennan-Harris, L.R., Harrington, C.F., Hill, S.J. ja Tyson, J.F. *J. Anal. At. Spectrom.* **27** (2012) 1185–1224.
64. Ghernaout, D., Al-Ghonamy, A.I., Boucherit, A., Ghernaout, B., Naceur, M.W., Messaoudene, N.A., Aichouni, M., Mahjoubi, A.A. ja Elboughidiri, N.A. *Am. J. Environ. Prot.* **4** (2015) 1–15.
65. Pyrżyńska, K. ja Bystrzejewski, M. *Colloid. Surface. A.* **362** (2010) 102–109.
66. Radi, S., Toubi, Y., El-Massaoudi, M., Bacquet, M., Degoutin, S. ja Mabkhot, Y.N. *J. Mol. Liq.* **223** (2016) 112–118.
67. Rosa, F.C., Duarte, F.A., Paniz, J.N.G., Heidrich, G.M., Nunes, M.A.G., Flores, E.M.M. ja Dressler, V.L. *Microchem. J.* **123** (2015) 211–217.
68. Augusto, F., Hantao, L.W., Mogollón, N.G.S. ja Braga, S.C.G.N. *Trends Anal. Chem.* **43** (2013) 14–23.
69. Płotka-Wasyłka, J., Szczepańska, N., de la Guardia, M. ja Namieśnik, J. *Trends Anal. Chem.* **77** (2016) 23–43.
70. Michalski, R. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **39** (2009) 230–250.
71. Robinson, J.W., Skelly Frame, E.M. ja Frame II, G.M. *Undergraduate Instrumental Analysis*, 7. painos, Taylor & Francis Group, USA, 2014, s.590–592.
72. Nomngongo, P.N. ja Ngila, J.C. *Spectrochim. Acta B.* **98** (2014) 54–59.
73. Viite 68, s. 441–464.
74. Viite 68, s. 507–543.
75. Viite 68, s. 728–813.
76. Su, S., Chen, B. He, M. ja Hu, B. *Talanta* **123** (2014) 1–9.
77. Urbánková, K., Moos, M., Machát, J. ja Sommer, L. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **91** (2011) 1077–1087.
78. Milačič, R., Zuliani, T., Vidmar, J. ja Ščančar, J. *J. Anal. At. Spectrom.* **31** (2016) 1766–1779.
79. <http://www.speciation.net/Public/Document/2007/06/20/2907.html>, luettu 3.2.17

80. Dressler, V.L., Goldschmidt Antes, F., Marques Moreira, C., Pozebon, D. ja Duarte, F.A. *Int. J. Mass Spectrom.* **307** (2011) 149–162.
81. Baars, O., Morel, F.M.M. ja Perlman D.H. *Anal. Chem.* **86** (2014) 11298–11305.
82. Vacchina, V., Oguey, S., Ionescu, C., Bravo, D. ja Lobinski, R. *Anal. Bioanal. Chem.* **398** (2010) 435–449.
83. Chen, Y., Chen, X., Mo, F., Huang, L., Wu, Z., Wu, Y., Xu, L. ja Fu, F. *Electrophoresis* **37** (2016) 1055–1062.
84. Timberbaev, A.R., Pawlak, K., Aleksenko, S.S., Foteeva, L.S., Matczuk, M. ja Jarosz, M. *Talanta* **102** (2012) 164–170.
85. Wierucka, M. ja Biziuk, M. *Trends Anal. Chem.* **59** (2014) 50–58.
86. Moghimi, A. *Int. J. Bio-Inorg. Hybr. Nanomater.* **5** (2016) 5–18.
87. Ohmuro, S., Fujii, K., Yasui, T., Takada, K., Yuchi, A. ja Kokusen, H. *Anal. Sci.* **32** (2016) 343–347.
88. Al Zoubi, W. *J. Coord. Chem.* **66** (2013) 2264–2289.
89. Flora, S.J.S. ja Pachauri, V. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **7** (2010) 2745–2788.
90. Morizono, H., Oshima, T., Baba, Y. *Separ. Purif. Technol.* **80** (2011) 390–395.
91. Fu, W., Chen, Q., Hu, H., Niu, C. ja Zhu, Q. *Separ. Purif. Technol.* **80** (2011) 52–58.
92. Saçmacı, Ş. ja Kartal, Ş. *Clean – Soil, Air, Water* **39** (2011) 577–583.
93. Abkenar, S.D., Hosseini, M., Dahaghin, Z., Salavati-Niasari, M. ja Jamali, M.R. *Bull. Korean Chem. Soc.* **31** (2010) 2813–2818.
94. Ahmad, A., Siddique, J.A., Laskar, M.A., Kumar, R., Mohd-Setapar, S.H., Khatoon, A. ja Shieks, R.A. *J. Environ. Sci.* **31** (2015) 104–123.
95. Messadi, A., Mohamadou, A., Boudesocque, S., Dupont, L. ja Guillon, E., *Separ. Purif. Technol.* **107** (2013) 172–178.
96. <https://www.thermofisher.com/content/dam/tfs/ATG/CMD/CMD%20Documents/Catalogs%20&%20Brochures/Chromatography%20Columns%20and%20Supplies/B-R20834-sample-preparation-lr.pdf>, luettu 19.4.2017
97. Ghaedi, M., Noormohamadi, H.R., Asfaram, A., Montazerozohori, M., Tashkhourian, J. ja Soylak, M. *J. Mol. Liq.* **221** (2016) 748–754.
98. Majors, R.E. *LC•GC Europe* (2013) 685–691.
99. Ghaedi, M., Montazerozohori, M., Rahimi, N. ja Biysreh, M.N. *J. Ind. Eng. Chem.* **19** (2013) 1477–11482.

100. Karapte, A. ja Soylak, M. *J. AOAC Int.* **97** (2014) 1689–1695.
101. Molalei, K., Bagheri, H., Asgharinezhad, A.A., Ebrahimzadeh, H. ja Shamsipur, M. *Talanta* **167** (2017) 607–616.
102. Laatikainen, K., Udomsap, D., Sirén, H., Brisset, H., Sainio, T. ja Branger, C. *Talanta* **134** (2015) 538–545.
103. Daşbaşı, T., Saçmacı, Ş., Çankaya, N. ja Soykan, C. *Food Chem.* **211** (2016) 68–73.
104. Liu, L., Bao, C., Jia, Q., Xiao, P., Liu, X. ja Zhang, Q. *Talanta* **93** (2012) 350–357.
105. Sun, J., Liang, Q., Han, Q., Zhang, X. ja Ding, M. *Talanta* **132** (2015) 557–563.
106. Mahmoud, M.E., Ahmed, S.B., Osman, M.M. ja Abdel-Fattah, T.M. *Fuel* **139** (2015) 614–621.
107. Kenawy, I.M.M., Mortada, W.I., Abou El-Reash, Y.G. ja Hawwas, A.H. *Can. J. Chem.* **94** (2016) 221–228.
108. Habila, M.A., Alothman, Z.A., El-Toini, A.M., Labis, J.P. ja Soylak, M. *Talanta* **154** (2016) 539–547.
109. Tu, Z., He, Q., Chang, X., Hu, Z., Gao, R., Zhang, L. ja Li, Z. *Anal. Chim. Acta* **649** (2009) 252–257.
110. Duran, A. Tuzen, M. ja Soylak, M. *J. Hazard. Mater.* **196** (2009) 466–471.
111. Önnby, L., Pakade, V., Mattiasson, B. ja Kirsebom, H. *Water Res.* **46** (2012) 4111–4120.
112. Turan, Ş., Tokalıoğlu, Ş., Şahan, A. ja Soykan, C. *React. Funct. Polym.* **72** (2012) 722–728.
113. Godlewska-Żyłkiewicz, B., Zambrzycka, E., Leśniewska, B. ja Wilczewska, A.Z. *Talanta* **89** (2012) 352–359.
114. Ozcan, S.G., Satiroglu, N. ja Soylak, M. *Food Chem. Toxicol.* **48** (2010) 2401–2406.
115. Imyim, A., Daorattanachai, P. ja Unob, F. *Anal. Lett.* **46** (2013) 2101–2110.
116. Yilmaz, E., Soylak, M. *Environ. Monit. Assess.* **186** (2014) 5461–5468.
117. Azevedo Lemos, V., Galvão Novaes, C., da Silva Lima, A. ja Rodrigues Vieira, D. *J. Hazard. Mater.* **155** (2008) 128–134.
118. Ferrah, N., Abderrahim, O., Amine Didi, M. ja Villemin, D. *J. Chem.* **vol. 2013** (2013) Article ID 980825
119. Meesri, S., Praphairaksit, N. ja Imyim, A. *Microchem. J.* **87** (2007) 47–55.
120. Trautmann, M., Lubahn, S. ja Holdt, H.-J. *React. Funct. Polym.* **83** (2014) 84–97.

121. Wang, J., Han, Y., Zhao, G. ja Chen, X. *J. Environ. Anal. Chem.* **96** (2016) 1341–1355.
122. Wang, H., Zhang, H., Lv, Y., Svec, F. ja Tan, T. *J. Chromatogr. A* **1343** (2014) 128–134.
123. Kocot, K. ja Sitko, R. *Spectrochim. Acta B* **94–95** (2014) 7–13.
124. Zhao, G., Li, J., Ren, X., Chen, C., ja Wang, X. *Environ. Sci. Technol.* **45** (2011) 10454–10462.
125. Li, Z., Chen, F., Yuan, L., Liu, Y., Zhao, Y., Chai, Z. ja Shi, W. *Chem. Eng. J.* **210** (2012) 539–546.
126. Sitko, R., Turek, E., Zawisza, B., Malicka, E., Talik, E., Heimann, J., Gagor, A., Feist, B. ja Wrzalik, R. *Dalton Trans.* **42** (2013) 5682.
127. Wang, L., Zhou, J.-B., Wang, X., Wang, Z.-H. ja Zhano, R.-S. *Anal. Bioanal. Chem.* **408** (2016) 4445–4453.
128. Zhu, S., Hu, F., Pan, D., Xu, W. ja Gan, N. *Emerging Materials and Mechanics Applications: Selected, Peer Reviewed Papers from the 2012 International Conference on Emerging Materials and Mechanics Applications (ICEMMA 2012)*, Hangzhou, China, Trans Tech Publications, Switzerland, 2012.
129. de Castro, G.R., de Oliveira, J.D., Alcântara, I.L., Roldan, P.S., Padilha, C.C.F., Prado, A.G.S. ja Padilha, P.M. *Separ. Sci. Technol.* **42** (2007) 1325–1340.
130. Jorgetto, A.O., Silva, R.I.V., Longo, M.M., Saeki, M.J., Padilha, P.M., Martines, M.A.U., Rocha, B.P. ja Castro, G.R. *Appl. Surf. Sci.* **264** (2013) 368–374.
131. Qin, Z., Cai, H. ja Li, R. *Emerging Materials and Mechanics Applications: Selected, Peer Reviewed Papers from the 2012 International Conference on Emerging Materials and Mechanics Applications (ICEMMA 2012)*, Hangzhou, China, Trans Tech Publications, Switzerland, 2012.
132. Sankararamakrishnan, N., Jaiswal, M. ja Verma, N. *Chem. Eng. J.* **235** (2014) 1–9.
133. Yadav, K.K., Dasgupta, K., Singh, D.K., Antiha, M., Varshney, L. ja Singh, H. *Separ. Purif. Technol.* **143** (2015) 115–124.
134. Santoyo, M.M., Landero Figueroa, J.A., Wrobel, K. ja Wrobel, K. *Talanta* **79** (2009) 706–711.
135. Souza, S.S., Rodrigues, J.L., Souza, V.C.D. ja Barbosa, F. *Atom. Spectrom.* **25** (2010) 79–83.

136. Järvimäki, S., Rautio, S. ja Stenman, A. *Tutkimussuunnitelma: Metallien määrittäminen boorihappopitoisista vesistä ICP-MS:lla*. Fortum Oyj:n ja Helsingin yliopiston välinen dokumentti, 2016.
137. Tompuri, K. ja Tummavuori, J. *Anal. Commun.* **33** (1996) 283–286.
138. Sannac, S. *HMI-menetelmistä*. Sähköpostitse tekijälle 22.11.2015–29.1.2016. Tekijän hallussa.
139. Xie, Y. *Solution-based Synthesis and Processing of Nanocrystalline Zirconium Diborides-based Composites*, väitöskirja, Georgia Institute of Technology, ProQuest, USA, 2008, s. 56.
140. Hellerqvist, C. ja Sweetman, B. teoksessa *Methods of Biochemical Analysis, Volume 34: Biomedical Applications of Mass Spectrometry*, toim. Suelter, C. ja Watson, T., John Wiley & Sons, USA, 2009, luku 5, s. 98.
141. [http://www.agilent.com/en-us/products/icp-ms/icp-ms-accessories/icp-ms-high-matrix-introduction-\(hmi\)-accessory](http://www.agilent.com/en-us/products/icp-ms/icp-ms-accessories/icp-ms-high-matrix-introduction-(hmi)-accessory) (2.11.2016)
142. *Plasma Robustness in ICP-MS: Benefits of a Low CeO/Ce Ratio*. Agilent Technologies, 2011.
143. Li, Y., Guo, W., Wu, Z., Jin, L., Ke, Y., Guo, Q. ja Hu, S. *Microchem. J.* **126** (2016) 194–199.
144. Döcker, S. ja Uslu, M. *Food Anal. Methods* **7** (2014) 683–689.
145. Xu, Q., Guo, W., Ji, L., Guo, Q. ja Hu, S. *J. Anal. At. Spectrom.* **30** (2015) 2010–2016.
146. Saron, E., Morgano, M., Kiyataka, P., Dantas, S., Silva, F., Santos, G. ja Cadore, S. Agilent Technologies, 2013.
147. <https://www.coleparmer.com/tech-article/tangential-flow-filtration>, luettu 19.1.2017
148. *Agilent 7700 Series ICP-MS MassHunter Workstation User Guide*. Agilent Technologies, 2014.
149. Rautio, S., Togneri, L., Lampén, M. ja Järvimäki S. *Analyysimenetelmien validointi*. Fortum Oyj:n sisäinen dokumentti, 2014.
150. Stenman, A. *Validointisuunnitelma: Metallien määrittäminen primääripiiristä vesistä ICP-MS:lla*. Fortum Oyj:n sisäinen dokumentti, 2016.
151. Stenman, A. *Laitteiston sisäänajosuunnitelma: Metallien määrittäminen alas- ja ylösajossa ICP-MS:lla*. Fortum Oyj:n sisäinen dokumentti, 2016
152. Ehder, T. (toim.) *Kemian metrologian opas*. MIKES, Helsinki, 2005.
153. <http://stattrek.com/regression/residual-analysis.aspx?Tutorial=AP>, luettu 25.1.2017

154. Järvimäki, S. *Kalibrointi kemiallisissa mittauksissa*. Fortum Oyj:n sisäinen dokumentti, 2014.
155. http://www.syke.fi/fifi/Palvelut/Kalibrointipalvelut_ja_sopimuslaboratorio/MUkit_mittausepavarmuusohjelma (29.11.2016)
156. Mangnusson, B., Näykki, T., Hovind, H. ja Krysell, M. *Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories*. Nordtest, Oslo, 2003.
157. <http://datapigtechnologies.com/blog/index.php/highlighting-outliers-in-your-data-with-the-tukey-method/>, luettu 28.11.2016
158. <https://www.inorganicventures.com/stability-elements-ppb-concentration-levels>, luettu 16.2.2017

LIITE 1: MENETELMÄN 1 VALIDOINTIDATA

A) Laitevertailu

Taulukossa on esitetty kaksisuuntaisen t-testin p-arvot, kun GFAAS:n ja ICP-MS:n menetelmiä on verrattu keskenään. Yhdessä otoksessa oli 10 näytteen tulokset.

Taulukko 1. Laitevertailun p-arvot.

Näyte	p-arvo (Cr)	p-arvo (Fe)	p-arvo (Ni)	p-arvo (Cu)
1	$2,27 \cdot 10^{-3}$	$1,47 \cdot 10^{-1}$	$1,07 \cdot 10^{-1}$	$1,10 \cdot 10^{-10}$
2		$1,58 \cdot 10^{-4}$	$6,67 \cdot 10^{-4}$	
3		$5,80 \cdot 10^{-1}$	$1,26 \cdot 10^{-5}$	$1,15 \cdot 10^{-8}$
4		$1,45 \cdot 10^{-1}$		
5		$4,24 \cdot 10^{-2}$		
6	$6,22 \cdot 10^{-3}$	$2,82 \cdot 10^{-5}$	$3,73 \cdot 10^{-2}$	$7,76 \cdot 10^{-5}$
7	$2,11 \cdot 10^{-7}$	$6,89 \cdot 10^{-2}$	$4,82 \cdot 10^{-1}$	$1,32 \cdot 10^{-2}$
8	$1,57 \cdot 10^{-9}$	$8,13 \cdot 10^{-3}$	$4,66 \cdot 10^{-4}$	$1,04 \cdot 10^{-7}$
9	$1,20 \cdot 10^{-6}$	$3,81 \cdot 10^{-6}$	$1,25 \cdot 10^{-6}$	$4,07 \cdot 10^{-10}$

B) Toistettavuus

Yhdeksästä näytteestä tehtiin 10 rinnakkaista määrittystä ICP-MS:lla. Alla olevissa taulukoissa on esitetty määritykset, niiden keskiarvot, keskihajonnat ja suhteelliset keskihajonnat. Kukin yhdiste on omassa talukossaan.

Taulukko 2. Kromin toistettavuus.

Cr ICP-MS	Näyte 1	Näyte 2	Näyte 3	Näyte 4	Näyte 5	Näyte 6	Näyte 7	Näyte 8	Näyte 9
H ₃ BO ₃ (g/kg)	0,59	0,2	0,59	0,59	0,59	6,5	6,5	4	4
PVM, tekijä	21.7.16 AS	15.7.16 AS	14.7.16 AS	19.7.16 AS	19.7.16 AS	1.8.16 AS	14.7.16 AS	20.7.16 AS	20.7.16 AS
Mittaus 1 (µg/l)	0,519	0,045	0,182	0	0	1,847	2,622	3,545	3,403
Mittaus 2 (µg/l)	0,567	0,006	0,314	0	0	1,924	2,328	3,370	3,516
Mittaus 3 (µg/l)	0,514	0	0,224	0	0	1,846	2,318	3,210	3,417
Mittaus 4 (µg/l)	0,473	0	0,195	0	0,014	1,926	2,446	3,318	3,174
Mittaus 5 (µg/l)	0,504	0	0,225	0	0	1,784	2,390	3,300	3,063
Mittaus 6 (µg/l)	0,509	0	0,196	0	0	1,909	2,248	3,234	3,345
Mittaus 7 (µg/l)	0,506	0	0,149	0	0	1,894	2,620	3,328	3,242
Mittaus 8 (µg/l)	0,536	0	0,180	0	0	1,864	2,537	3,564	3,167
Mittaus 9 (µg/l)	0,470	0	0,157	0	0	1,963	2,487	3,269	3,352
Mittaus 10 (µg/l)	0,528	0	0,19	0	0	1,946	2,434	3,272	3,514
keskiarvo (µg/l)	0,513	0,005	0,201	0,000	0,001	1,890	2,443	3,341	3,319
keskihajonta (µg/l)	0,028	0,014	0,047	0,000	0,004	0,055	0,126	0,122	0,153
RSD (%)	5,556	277,366	23,134	0,000	316,228	2,897	5,176	3,640	4,611

Taulukko 3. Mangaanin toistettavuus.

Mn ICP-MS	Näyte 1	Näyte 2	Näyte 3	Näyte 4	Näyte 5	Näyte 6	Näyte 7	Näyte 8	Näyte 9
H ₃ BO ₃ (g/kg)	0,59	0,2	0,59	0,59	0,59	6,5	6,5	4	4
PVM, tekijä	21.7.16 AS	15.7.16 AS	14.7.16 AS	19.7.16 AS	19.7.16 AS	18.7.16 AS	14.7.16 AS	20.7.16 AS	20.7.16 AS
Mittaus 1 (µg/l)	0,427	0	0,044	0	0	1,862	2,117	3,512	3,444
Mittaus 2 (µg/l)	0,565	0	0	0	0,019	1,660	1,964	3,557	3,495
Mittaus 3 (µg/l)	0,508	0	0,007	0	0	1,712	2,088	3,384	3,493
Mittaus 4 (µg/l)	0,528	0	0	0	0	1,813	1,949	3,397	3,264
Mittaus 5 (µg/l)	0,415	0	0	0	0	1,603	2,016	3,387	3,098
Mittaus 6 (µg/l)	0,619	0	0,027	0	0	1,914	1,941	3,368	3,391
Mittaus 7 (µg/l)	0,578	0	0,028	0	0,017	1,685	2,280	3,295	3,550
Mittaus 8 (µg/l)	0,444	0	0,027	0	0	1,875	1,944	3,397	3,353
Mittaus 9 (µg/l)	0,400	0	0,024	0	0	1,850	2,132	3,686	3,499
Mittaus 10 (µg/l)	0,483	0	0,01	0	0	1,747	1,947	3,462	3,480
keskiarvo (µg/l)	0,497	0,000	0,017	0,000	0,004	1,772	2,038	3,445	3,407
keskihajonta (µg/l)	0,075	0,000	0,015	0,000	0,008	0,105	0,114	0,113	0,137
RSD (%)	15,183	0,000	91,775	0,000	211,225	5,934	5,584	3,289	4,033

Taulukko 4. Raudan toistettavuus.

Fe ICP-MS	Näyte 1	Näyte 2	Näyte 3	Näyte 4	Näyte 5	Näyte 6	Näyte 7	Näyte 8	Näyte 9
H ₃ BO ₃ (g/kg)	0,59	0,2	0,59	0,59	0,59	6,5	6,5	4	4
PVM, tekijä	21.7.16 AS	15.7.16 AS	14.7.16 AS	19.7.16 AS	19.7.16 AS	1.8.16 AS	14.7.16 AS	20.7.16 AS	20.7.16 AS
Mittaus 1 (µg/l)	0,700	0,353	0,327	1,002	0,777	2,749	2,783	4,429	3,979
Mittaus 2 (µg/l)	0,856	0,285	0,435	1,019	0,931	2,733	2,795	3,770	3,939
Mittaus 3 (µg/l)	0,665	0,281	0,368	1,073	0,770	2,988	3,276	4,132	4,316
Mittaus 4 (µg/l)	0,695	0,373	0,374	1,039	0,866	3,045	2,595	4,652	3,938
Mittaus 5 (µg/l)	0,609	0,433	0,383	1,155	0,916	3,077	2,745	4,307	4,265
Mittaus 6 (µg/l)	0,575	0,387	0,324	1,013	0,845	2,814	2,922	4,113	4,249
Mittaus 7 (µg/l)	0,662	0,293	0,390	0,930	0,808	2,762	3,095	4,664	4,153
Mittaus 8 (µg/l)	0,603	0,303	0,734	1,201	0,987	2,698	2,940	4,160	4,386
Mittaus 9 (µg/l)	0,716	0,326	0,357	1,032	0,839	2,751	2,878	4,873	4,104
Mittaus 10 (µg/l)	0,562	0,654	0,512	0,931	0,856	3,176	2,595	4,175	4,255
keskiarvo (µg/l)	0,664	0,369	0,420	1,040	0,860	2,879	2,862	4,328	4,158
keskihajonta (µg/l)	0,086	0,112	0,123	0,086	0,069	0,174	0,212	0,329	0,162
RSD (%)	12,979	30,342	29,263	8,294	8,015	6,039	7,389	7,599	3,906

Taulukko 5. Koboltin toistettavuus.

Co ICP-MS	Näyte 1	Näyte 2	Näyte 3	Näyte 4	Näyte 5	Näyte 6	Näyte 7	Näyte 8	Näyte 9
H ₃ BO ₃ (g/kg)	0,59	0,2	0,59	0,59	0,59	6,5	6,5	4	4
PVM, tekijä	21.7.16 AS	15.7.16 AS	14.7.16 AS	19.7.16 AS	19.7.16 AS	18.7.16 AS	14.7.16 AS	20.7.16 AS	20.7.16 AS
Mittaus 1 (µg/l)	0,460	0	0	0	0,003	2,032	1,971	3,559	3,326
Mittaus 2 (µg/l)	0,446	0	0	0	0,001	1,929	1,941	3,127	3,215
Mittaus 3 (µg/l)	0,479	0	0	0,003	0	1,925	2,166	3,229	3,462
Mittaus 4 (µg/l)	0,471	0	0	0	0	1,959	1,927	3,556	3,235
Mittaus 5 (µg/l)	0,422	0	0	0	0	1,987	2,068	3,432	3,402
Mittaus 6 (µg/l)	0,440	0	0	0	0	1,815	2,090	3,391	3,420
Mittaus 7 (µg/l)	0,414	0	0	0	0	2,146	2,045	3,769	3,405
Mittaus 8 (µg/l)	0,489	0	0	0	0,008	1,935	2,066	3,339	3,489
Mittaus 9 (µg/l)	0,478	0	0	0	0,004	2,112	2,116	3,584	3,359
Mittaus 10 (µg/l)	0,505	0	0	0	0,003	1,916	1,872	3,368	3,447
keskiarvo (µg/l)	0,460	0,000	0,000	0,000	0,002	1,976	2,026	3,435	3,376
keskihajonta (µg/l)	0,029	0,000	0,000	0,001	0,003	0,098	0,094	0,188	0,093
RSD (%)	6,405	0,000	0,000	316,228	139,140	4,975	4,632	5,461	2,744

Taulukko 6. Nikkelin toistettavuus.

Ni ICP-MS	Näyte 1	Näyte 2	Näyte 3	Näyte 4	Näyte 5	Näyte 6	Näyte 7	Näyte 8	Näyte 9
H ₃ BO ₃ (g/kg)	0,59	0,2	0,59	0,59	0,59	6,5	6,5	4	4
PVM, tekijä	21.7.16 AS	15.7.16 AS	14.7.16 AS	19.7.16 AS	19.7.16 AS	1.8.16 AS	14.7.16 AS	20.7.16 AS	20.7.16 AS
Mittaus 1 (µg/l)	0,458	0,317	0,147	0,019	0,009	1,872	2,085	3,347	3,277
Mittaus 2 (µg/l)	0,534	0,304	0,223	0,034	0,031	2,068	2,071	3,016	3,272
Mittaus 3 (µg/l)	0,519	0,311	0,184	0,019	0,037	2,031	2,272	3,235	3,362
Mittaus 4 (µg/l)	0,519	0,256	0,211	0,006	0,023	2,205	1,794	3,622	3,196
Mittaus 5 (µg/l)	0,455	0,303	0,158	0	0,035	2,055	2,205	3,262	3,462
Mittaus 6 (µg/l)	0,454	0,310	0,219	0,019	0,032	2,078	2,168	3,424	3,373
Mittaus 7 (µg/l)	0,459	0,274	0,206	0,006	0,024	2,138	2,05	3,603	3,287
Mittaus 8 (µg/l)	0,467	0,322	0,223	0,023	0,027	1,914	2,169	3,257	3,394
Mittaus 9 (µg/l)	0,502	0,300	0,198	0,017	0,033	1,931	2,322	3,664	3,437
Mittaus 10 (µg/l)	0,532	0,302	0,190	0,018	0,016	2,079	2,109	3,409	3,548
keskiarvo (µg/l)	0,490	0,300	0,196	0,016	0,027	2,037	2,125	3,384	3,361
keskihajonta (µg/l)	0,034	0,020	0,027	0,010	0,009	0,104	0,146	0,204	0,105
RSD (%)	6,992	6,701	13,549	60,748	33,268	5,091	6,849	6,034	3,134

Taulukko 7. Kuparin toistettavuus.

Cu ICP-MS	<i>Näyte 1</i>	<i>Näyte 2</i>	<i>Näyte 3</i>	<i>Näyte 4</i>	<i>Näyte 5</i>	<i>Näyte 6</i>	<i>Näyte 7</i>	<i>Näyte 8</i>	<i>Näyte 9</i>
H ₃ BO ₃ (g/kg)	0,59	0,2	0,59	0,59	0,59	6,5	6,5	4	4
PVM, tekijä	21.7.16 AS	15.7.16 AS	14.7.16 AS	19.7.16 AS	19.7.16 AS	1.8.16 AS	14.7.16 AS	20.7.16 AS	20.7.16 AS
Mittaus 1 (µg/l)	0,431	0,016	1,865	0	0	1,936	2,094	3,363	3,225
Mittaus 2 (µg/l)	0,438	0	2,036	0	0	1,990	1,923	2,866	3,083
Mittaus 3 (µg/l)	0,469	0	1,765	0	0	2,020	2,154	3,052	3,291
Mittaus 4 (µg/l)	0,450	0	1,923	0	0	2,067	1,814	3,457	2,923
Mittaus 5 (µg/l)	0,433	0	1,767	0	0	1,928	1,870	3,085	3,153
Mittaus 6 (µg/l)	0,388	0	2,031	0	0	1,952	2,057	3,103	3,209
Mittaus 7 (µg/l)	0,404	0	1,823	0	0	1,808	1,991	3,540	3,106
Mittaus 8 (µg/l)	0,370	0	1,810	0	0	1,793	2,066	3,019	3,333
Mittaus 9 (µg/l)	0,418	0	1,727	0	0	1,749	2,078	3,395	3,133
Mittaus 10 (µg/l)	0,469	0	1,681	0	0	1,888	1,761	3,111	3,236
keskiarvo (µg/l)	0,427	0,002	1,843	0,000	0,000	1,913	1,981	3,199	3,169
keskihajonta (µg/l)	0,033	0,005	0,121	0,000	0,000	0,103	0,132	0,222	0,118
RSD (%)	7,653	316,228	6,585	0,000	0,000	5,407	6,672	6,935	3,710

Taulukko 8. Hopean toistettavuus.

Ag ICP-MS	<i>Näyte 1</i>	<i>Näyte 2</i>	<i>Näyte 3</i>	<i>Näyte 4</i>	<i>Näyte 5</i>	<i>Näyte 6</i>	<i>Näyte 7</i>	<i>Näyte 8</i>	<i>Näyte 9</i>
H ₃ BO ₃ (g/kg)	0,59	0,2	0,59	0,59	0,59	6,5	6,5	4	4
PVM, tekijä	21.7.16 AS	15.7.16 AS	14.7.16 AS	19.7.16 AS	19.7.16 AS	18.7.16 AS	14.7.16 AS	20.7.16 AS	20.7.16 AS
Mittaus 1 (µg/l)	0,499	0,002	0,004	0	0	1,821	2,019	3,304	3,391
Mittaus 2 (µg/l)	0,455	0,001	0,003	0	0,001	1,848	1,992	3,218	3,365
Mittaus 3 (µg/l)	0,480	0	0	0	0	1,804	2,065	3,207	3,224
Mittaus 4 (µg/l)	0,508	0	0,001	0	0	1,849	2,067	3,212	3,269
Mittaus 5 (µg/l)	0,497	0,003	0	0	0,002	1,798	1,992	3,244	3,348
Mittaus 6 (µg/l)	0,494	0,001	0	0	0	1,822	2,042	3,204	3,461
Mittaus 7 (µg/l)	0,506	0	0,004	0	0	1,854	2,157	3,274	3,220
Mittaus 8 (µg/l)	0,447	0,001	0,001	0	0	1,885	2,038	3,366	3,218
Mittaus 9 (µg/l)	0,442	0	0,008	0	0	1,913	1,899	3,255	3,253
Mittaus 10 (µg/l)	0,505	0,003	0	0	0	1,844	2,233	3,293	3,250
keskiarvo (µg/l)	0,483	0,001	0,002	0,000	0,000	1,844	2,050	3,258	3,300
keskihajonta (µg/l)	0,026	0,001	0,003	0,000	0,001	0,035	0,092	0,052	0,085
RSD (%)	5,334	108,838	125,888	0,000	224,983	1,923	4,486	1,608	2,581

Taulukko 9. Antimonin toistettavuus.

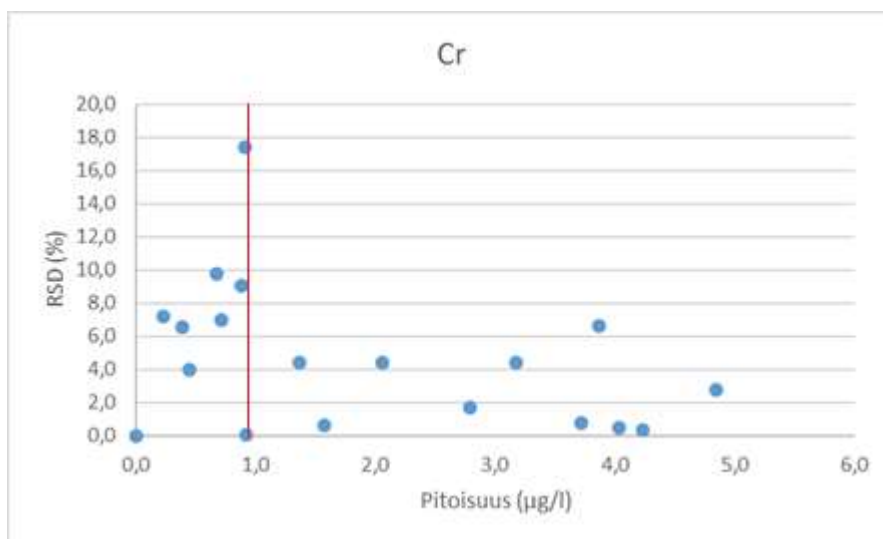
Sb ICP-MS	<i>Näyte 1</i>	<i>Näyte 2</i>	<i>Näyte 3</i>	<i>Näyte 4</i>	<i>Näyte 5</i>	<i>Näyte 6</i>	<i>Näyte 7</i>	<i>Näyte 8</i>	<i>Näyte 9</i>
H ₃ BO ₃ (g/kg)	0,59	0,2	0,59	0,59	0,59	6,5	6,5	4	4
PVM, tekijä	21.7.16 AS	15.7.16 AS	14.7.16 AS	19.7.16 AS	19.7.16 AS	1.8.16 AS	14.7.16 AS	20.7.16 AS	20.7.16 AS
Mittaus 1 (µg/l)	0,574	0	0	0	0,002	1,921	2,081	3,387	3,637
Mittaus 2 (µg/l)	0,465	0	0	0,003	0	1,883	2,119	3,436	3,488
Mittaus 3 (µg/l)	0,438	0	0	0	0	1,994	2,166	3,418	3,306
Mittaus 4 (µg/l)	0,497	0	0	0	0,002	2,019	2,177	3,631	3,449
Mittaus 5 (µg/l)	0,456	0	0	0	0	1,785	2,021	3,518	3,415
Mittaus 6 (µg/l)	0,472	0	0	0	0	1,988	2,260	3,408	3,330
Mittaus 7 (µg/l)	0,469	0	0	0	0,002	2,010	2,277	3,412	3,503
Mittaus 8 (µg/l)	0,475	0	0	0	0	1,952	2,196	3,558	3,463
Mittaus 9 (µg/l)	0,460	0	0	0	0	1,994	2,241	3,290	3,501
Mittaus 10 (µg/l)	0,561	0	0	0,002	0	1,946	2,332	3,404	3,273
keskiarvo (µg/l)	0,487	0,000	0,000	0,001	0,001	1,949	2,187	3,446	3,437
keskihajonta (µg/l)	0,045	0,000	0,000	0,001	0,001	0,072	0,095	0,097	0,109
RSD (%)	9,293	0,000	0,000	216,025	161,015	3,678	4,349	2,820	3,186

C) Laboratorion sisäinen uusittavuus prosessivesinäytteistä ja saanto

Alla olevissa taulukoissa on esitetty yhdiste kerrallaan mittaukset, joissa eri mittaja teki kolmesta prosessivesinäytteestä kaksi rinnakkaista määrittystä. Määrittäyksistä laskettiin keskiarvo, keskihajonta, suhteellinen keskihajonta ja saanto tavoitepitoisuuden perusteella. Alla olevissa kuvaajissa on esitetty samojen näytteiden suhteellinen keskihajonta pitoisuuden funktiona. Kuvaajiin on merkitty punaisella viivalla pitoisuus, jossa suhteellinen keskihajonta alittaa 10 %:n rajan.

Taulukko 10. Laboratorion sisäinen uusittavuus ja saanto prosessivesinäytteistä: kromi.

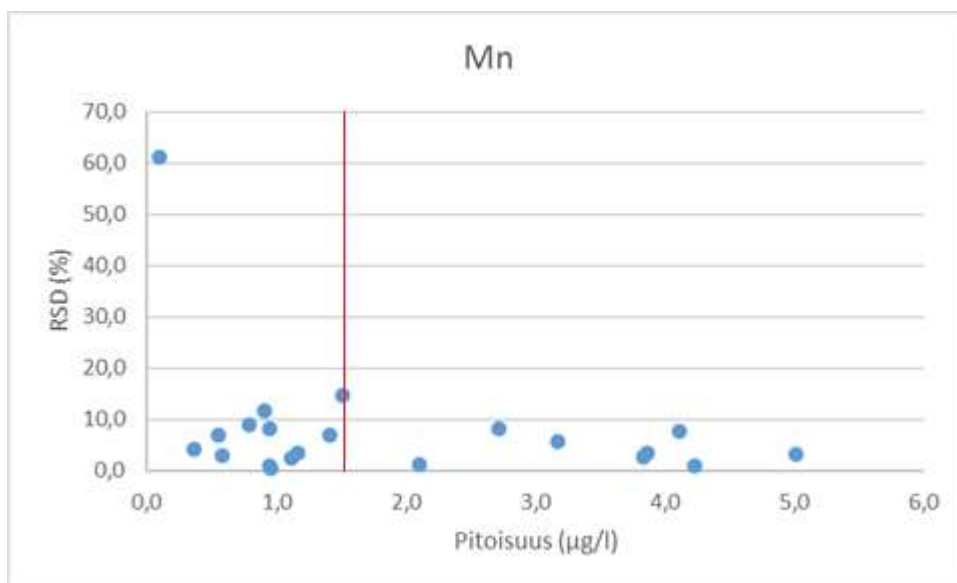
PVM	Mittaja	H ₃ BO ₃	1. rinnakkainen	2. rinnakkainen	Keskiarvo	Keskihajonta	RSD	Tavoitepitoisuus	Saanto
Cr		g/kg	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	%	µg/l	%
7.8.2016	SK	0,19	0	0	0,000	0,000	0,000	0,0	
7.8.2016	SK	0,19	4,24	4,22	4,230	0,014	0,334	4,5	94,00
7.8.2016	SK	0,19	1,41	1,325	1,368	0,060	4,395	1,5	91,17
8.8.2016	HH	0,59	4,049	4,021	4,035	0,020	0,491	4,0	100,88
8.8.2016	HH	0,59	4,05	3,689	3,870	0,255	6,597	4,0	96,74
8.8.2016	HH	0,59	3,738	3,697	3,718	0,029	0,780	4,0	92,94
11.8.2016	VL	0,99	1,563	1,577	1,570	0,010	0,631	1,7	92,35
11.8.2016	VL	0,99	0,459	0,434	0,447	0,018	3,959	0,4	111,63
11.8.2016	VL	0,99	0,917	0,916	0,917	0,001	0,077	0,9	101,83
11.8.2016	JU	2,69	2,122	1,994	2,058	0,091	4,398	2,0	102,90
11.8.2016	JU	2,69	2,821	2,753	2,787	0,048	1,725	2,7	103,22
11.8.2016	JU	2,69	3,273	3,076	3,175	0,139	4,388	3,1	102,40
12.8.2016	EK	5	0,372	0,408	0,390	0,025	6,527	0,3	130,00
12.8.2016	EK	5	0,626	0,719	0,673	0,066	9,779	0,6	112,08
12.8.2016	EK	5	1,026	0,801	0,914	0,159	17,416	0,9	101,50
31.8.2016	KP	1,7	4,941	4,75	4,846	0,135	2,787	4,8	100,95
31.8.2016	KP	1,7	0,677	0,747	0,712	0,049	6,952	0,7	101,71
31.8.2016	KP	1,7	0,215	0,238	0,227	0,016	7,180	0,2	113,25
1.9.2016	HN	2,69	0,933	0,821	0,877	0,079	9,030	0,9	103,18
1.9.2016	HN	2,69	0,983	0,951	0,967	0,023	2,340	1,0	96,70
1.9.2016	HN	2,69	0,968	1,079	1,024	0,078	7,669	1,1	93,05
							4,87	keskiarvo	102,12



Kuva 1. Näytteiden suhteellinen keskihajonta pitoisuuden funktiona: kromi.

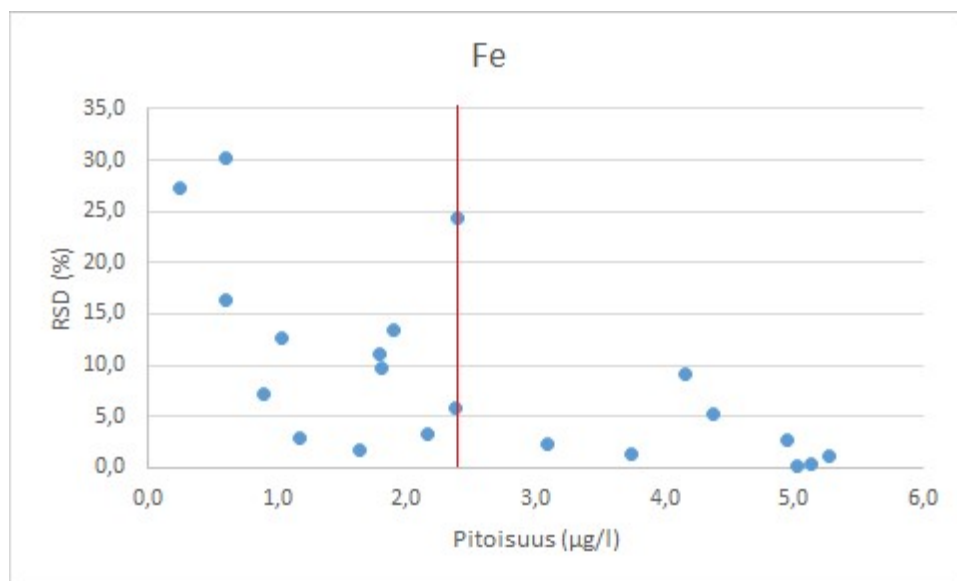
Taulukko 11. Laboratorion sisäinen uusittavuus ja saanto prosessivesinäytteistä: mangaani.

PVM	Mittaja	H ₃ BO ₃	1. rinnakkainen	2. rinnakkainen	Keskiarvo	Keskihajonta	RSD	Tavoitepitoisuus	Saanto
Mn		g/kg	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	%	µg/l	%
7.8.2016	SK	0,19	0,053	0,134	0,094	0,057	61,257	0,0	
7.8.2016	SK	0,19	4,25	4,201	4,226	0,035	0,820	4,5	93,90
7.8.2016	SK	0,19	1,344	1,485	1,415	0,100	7,049	1,5	94,30
8.8.2016	HH	0,59	4,337	3,893	4,115	0,314	7,630	4,0	102,88
8.8.2016	HH	0,59	3,961	3,768	3,865	0,136	3,531	4,0	96,61
8.8.2016	HH	0,59	3,76	3,903	3,832	0,101	2,639	4,0	95,79
11.8.2016	VL	0,99	1,354	1,665	1,510	0,220	14,568	1,5	100,63
11.8.2016	VL	0,99	0,373	0,352	0,363	0,015	4,096	0,4	90,63
11.8.2016	VL	0,99	0,828	0,978	0,903	0,106	11,746	0,9	100,33
11.8.2016	JU	2,69	2,085	2,119	2,102	0,024	1,144	2,0	105,10
11.8.2016	JU	2,69	2,873	2,555	2,714	0,225	8,285	2,7	100,52
11.8.2016	JU	2,69	3,297	3,042	3,170	0,180	5,689	3,1	102,24
12.8.2016	EK	5	0,527	0,582	0,555	0,039	7,014	0,3	184,83
12.8.2016	EK	5	0,835	0,735	0,785	0,071	9,008	0,6	130,83
12.8.2016	EK	5	1,005	0,895	0,950	0,078	8,188	0,9	105,56
31.8.2016	KP	1,7	5,122	4,892	5,007	0,163	3,248	4,8	104,31
31.8.2016	KP	1,7	0,96	0,955	0,958	0,004	0,369	0,7	136,79
31.8.2016	KP	1,7	0,568	0,592	0,580	0,017	2,926	0,2	290,00
1.9.2016	HN	2,69	0,958	0,944	0,951	0,010	1,041	0,9	111,88
1.9.2016	HN	2,69	1,093	1,131	1,112	0,027	2,416	1,0	111,20
1.9.2016	HN	2,69	1,14	1,196	1,168	0,040	3,390	1,1	106,18
							5,24	keskiarvo	100,22

**Kuva 2.** Näytteiden suhteellinen keskihajonta pitoisuuden funktiona: mangaani.

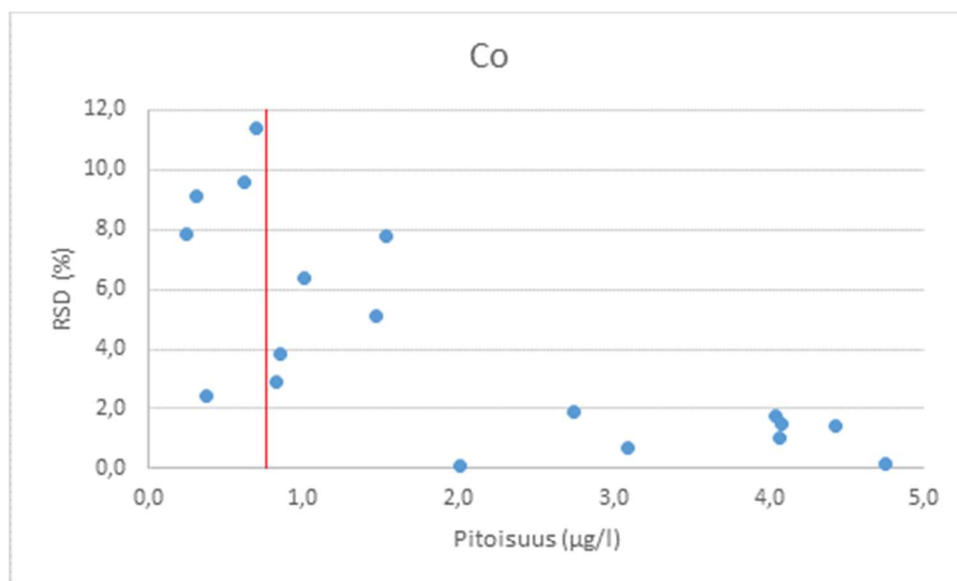
Taulukko 12. Laboratorion sisäinen uusittavuus ja saanto prosessivesinäytteistä: rauta.

PVM	Mittaja	H ₃ BO ₃	1. rinnakkainen	2. rinnakkainen	Keskiarvo	Keskihajonta	RSD	Tavoitepitoisuus	Saanto
Fe		g/kg	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	%	µg/l	%
7.8.2016	SK	0,19	0,199	0,294	0,247	0,067	27,252	0,4	61,63
7.8.2016	SK	0,19	5,017	5,034	5,026	0,012	0,239	5,4	93,93
7.8.2016	SK	0,19	2,289	2,483	2,386	0,137	5,749	2,5	93,94
8.8.2016	HH	0,59	4,537	4,213	4,375	0,229	5,237	4,4	99,43
8.8.2016	HH	0,59	5,037	4,848	4,943	0,134	2,704	5,4	90,85
8.8.2016	HH	0,59	5,309	5,22	5,265	0,063	1,195	5,3	98,96
11.8.2016	VL	0,99	2,812	1,988	2,400	0,583	24,277	1,9	125,00
11.8.2016	VL	0,99	1,615	1,656	1,636	0,029	1,773	1,8	88,89
11.8.2016	VL	0,99	2,121	2,224	2,173	0,073	3,352	2,2	97,86
11.8.2016	JU	2,69	3,142	3,045	3,094	0,069	2,217	3,0	103,12
11.8.2016	JU	2,69	3,771	3,705	3,738	0,047	1,249	3,7	101,03
11.8.2016	JU	2,69	4,426	3,892	4,159	0,378	9,079	4,1	101,44
12.8.2016	EK	5	0,729	0,472	0,601	0,182	30,263	0,7	85,79
12.8.2016	EK	5	0,855	0,946	0,901	0,064	7,146	1,0	90,05
12.8.2016	EK	5	1,198	1,149	1,174	0,035	2,953	1,3	90,27
31.8.2016	KP	1,7	5,148	5,124	5,136	0,017	0,330	5,2	98,77
31.8.2016	KP	1,7	0,949	1,135	1,042	0,132	12,622	1,1	94,73
31.8.2016	KP	1,7	0,535	0,675	0,605	0,099	16,363	0,6	100,83
1.9.2016	HN	2,69	1,931	1,649	1,790	0,199	11,140	1,9	96,76
1.9.2016	HN	2,69	1,926	1,679	1,803	0,175	9,690	2,0	90,13
1.9.2016	HN	2,69	1,72	2,078	1,899	0,253	13,330	2,1	90,43
							8,96	keskiarvo	94,94

**Kuva 3.** Näytteiden suhteellinen keskihajonta pitoisuuden funktiona: rauta.

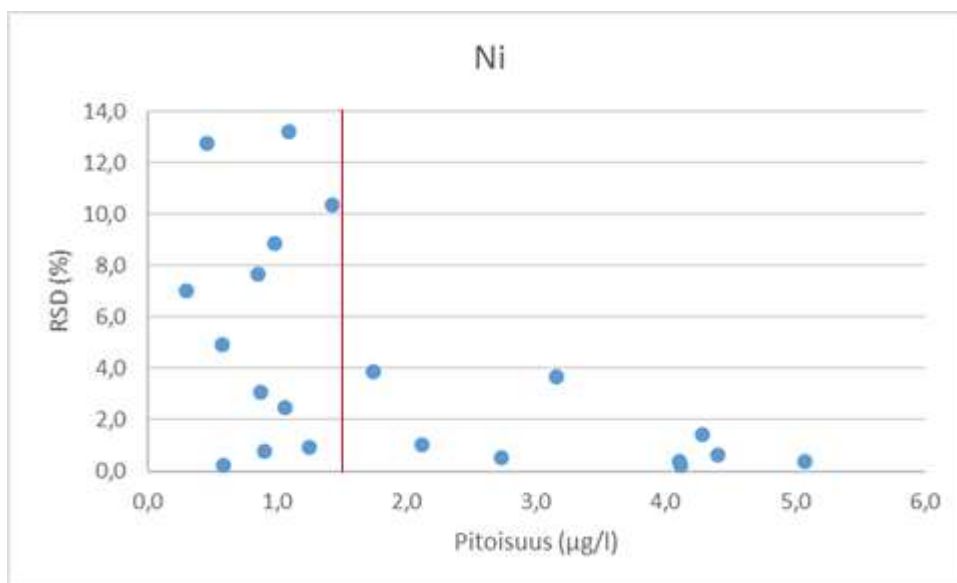
Taulukko 13. Laboratorion sisäinen uusittavuus ja saanto prosessivesinäytteistä: koboltti.

PVM	Mittaja	H ₃ BO ₃	1. rinnakkainen	2. rinnakkainen	Keskiarvo	Keskihajonta	RSD	Tavoitepitoisuus	Saanto
Co		g/kg	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	%	µg/l	%
7.8.2016	SK	0,19	0,001	0,000	0,001	0,001	141,421	0,0	
7.8.2016	SK	0,19	4,477	4,386	4,432	0,064	1,452	4,5	98,48
7.8.2016	SK	0,19	1,454	1,624	1,539	0,120	7,811	1,5	102,60
8.8.2016	HH	0,59	4,127	4,039	4,083	0,062	1,524	4,0	102,08
8.8.2016	HH	0,59	4,042	4,101	4,072	0,042	1,025	4,0	101,79
8.8.2016	HH	0,59	4,101	4,000	4,051	0,071	1,763	4,0	101,26
11.8.2016	VL	0,99	1,419	1,525	1,472	0,075	5,092	1,5	98,13
11.8.2016	VL	0,99	0,374	0,387	0,381	0,009	2,416	0,4	95,13
11.8.2016	VL	0,99	0,83	0,876	0,853	0,033	3,813	0,9	94,78
11.8.2016	JU	2,69	2,014	2,016	2,015	0,001	0,070	2,0	100,75
11.8.2016	JU	2,69	2,784	2,710	2,747	0,052	1,905	2,7	101,74
11.8.2016	JU	2,69	3,106	3,077	3,092	0,021	0,663	3,1	99,73
12.8.2016	EK	5	0,297	0,338	0,318	0,029	9,131	0,3	105,83
12.8.2016	EK	5	0,577	0,661	0,619	0,059	9,596	0,6	103,17
12.8.2016	EK	5	0,957	1,047	1,002	0,064	6,351	0,9	111,33
31.8.2016	KP	1,7	4,751	4,761	4,756	0,007	0,149	4,8	99,08
31.8.2016	KP	1,7	0,646	0,759	0,703	0,080	11,374	0,7	100,36
31.8.2016	KP	1,7	0,23	0,257	0,244	0,019	7,841	0,2	121,75
1.9.2016	HN	2,69	0,838	0,804	0,821	0,024	2,928	0,9	96,59
1.9.2016	HN	2,69	0,96	0,872	0,916	0,062	6,793	1,0	91,60
1.9.2016	HN	2,69	0,96	1,115	1,038	0,110	10,564	1,1	94,32
							4,61	keskiarvo	101,02

**Kuva 4.** Näytteiden suhteellinen keskihajonta pitoisuuden funktiona: koboltti.

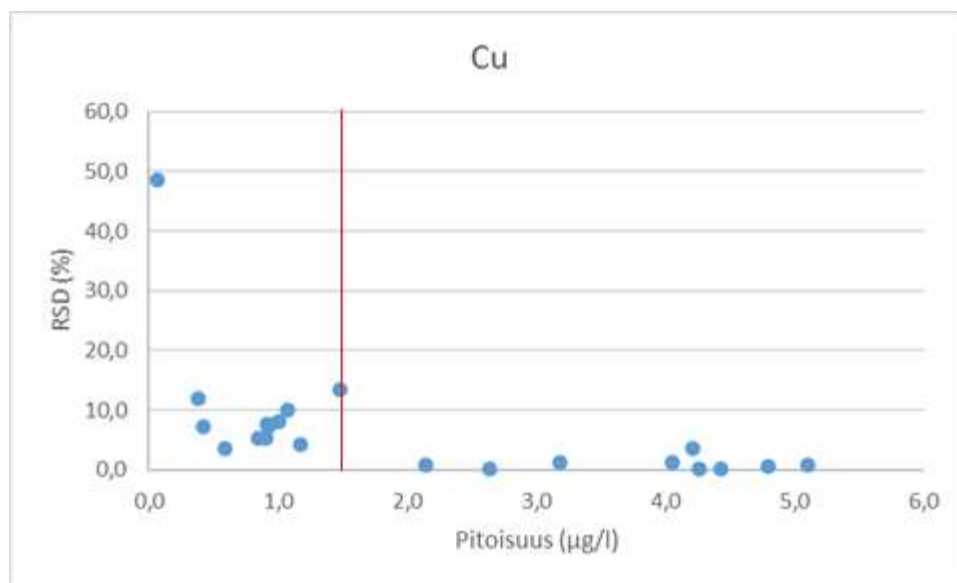
Taulukko 14. Laboratorion sisäinen uusittavuus ja saanto prosessivesinäytteistä: nikkeli.

PVM	Mittaaja	H ₃ BO ₃	1. rinnakkainen	2. rinnakkainen	Keskiarvo	Keskihajonta	RSD	Tavoitepitoisuus	Saanto
Ni		g/kg	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	%	µg/l	%
7.8.2016	SK	0,19	0,287	0,317	0,302	0,021	7,024	0,3	100,67
7.8.2016	SK	0,19	4,24	4,327	4,284	0,062	1,436	4,5	95,19
7.8.2016	SK	0,19	1,324	1,533	1,429	0,148	10,345	1,5	95,23
8.8.2016	HH	0,59	4,421	4,381	4,401	0,028	0,643	4,3	102,35
8.8.2016	HH	0,59	4,11	4,123	4,117	0,009	0,223	4,0	102,91
8.8.2016	HH	0,59	4,121	4,098	4,110	0,016	0,396	4,0	102,74
11.8.2016	VL	0,99	1,79	1,695	1,743	0,067	3,855	1,7	102,50
11.8.2016	VL	0,99	0,501	0,418	0,460	0,059	12,773	0,4	114,88
11.8.2016	VL	0,99	0,809	0,902	0,856	0,066	7,687	0,9	95,06
11.8.2016	JU	2,69	2,134	2,104	2,119	0,021	1,001	2,0	105,95
11.8.2016	JU	2,69	2,74	2,719	2,730	0,015	0,544	2,7	101,09
11.8.2016	JU	2,69	3,239	3,076	3,158	0,115	3,650	3,1	101,85
12.8.2016	EK	5	0,553	0,593	0,573	0,028	4,936	0,6	95,50
12.8.2016	EK	5	0,907	0,897	0,902	0,007	0,784	0,9	100,22
12.8.2016	EK	5	1,26	1,244	1,252	0,011	0,904	1,2	104,33
31.8.2016	KP	1,7	5,062	5,089	5,076	0,019	0,376	5,1	99,52
31.8.2016	KP	1,7	1,077	1,040	1,059	0,026	2,472	1,0	105,85
31.8.2016	KP	1,7	0,59	0,592	0,591	0,001	0,239	0,5	118,20
1.9.2016	HN	2,69	0,893	0,855	0,874	0,027	3,074	0,9	102,82
1.9.2016	HN	2,69	1,044	0,921	0,983	0,087	8,852	1,0	98,25
1.9.2016	HN	2,69	0,991	1,195	1,093	0,144	13,198	1,1	99,36
							4,02	keskiarvo	102,12

**Kuva 5.** Näytteiden suhteellinen keskihajonta pitoisuuden funktiona: nikkeli.

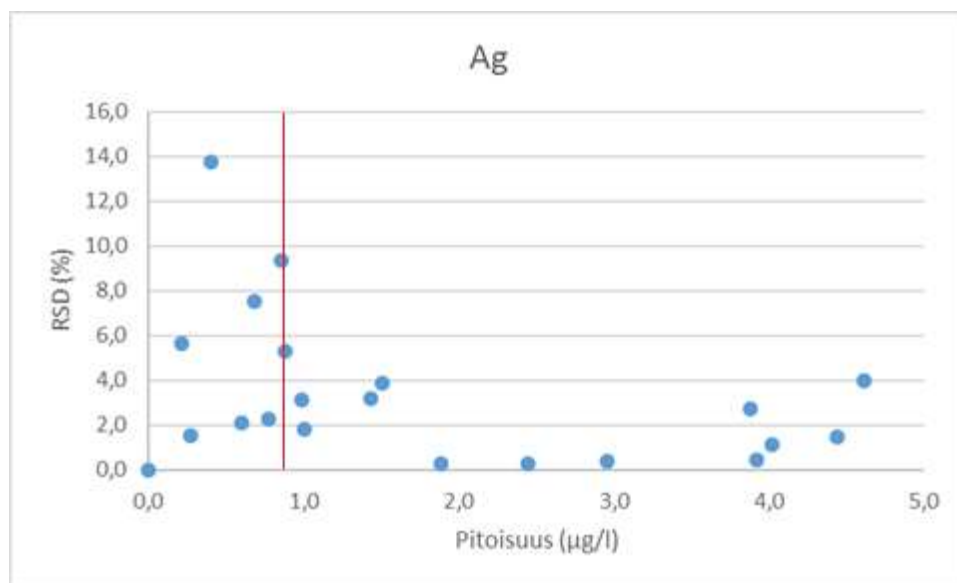
Taulukko 15. Laboratorion sisäinen uusittavuus ja saanto prosessivesinäytteistä: kupari.

PVM	Mittaaja	H ₃ BO ₃	1. rinnakkainen	2. rinnakkainen	Keskiarvo	Keskihajonta	RSD	Tavoitepitoisuus	Saanto
Cu		g/kg	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	%	µg/l	%
7.8.2016	SK	0,19	0,045	0,092	0,069	0,033	48,517	0	
7.8.2016	SK	0,19	4,421	4,437	4,429	0,011	0,255	4,5	98,42
7.8.2016	SK	0,19	1,34	1,62	1,480	0,198	13,378	1,5	98,67
8.8.2016	HH	0,59	4,258	4,254	4,256	0,003	0,066	4,0	106,40
8.8.2016	HH	0,59	4,019	4,088	4,054	0,049	1,204	4,0	101,34
8.8.2016	HH	0,59	4,314	4,098	4,206	0,153	3,631	4,0	105,15
11.8.2016	VL	0,99	4,811	4,765	4,788	0,033	0,679	3,3	145,09
11.8.2016	VL	0,99	0,346	0,41	0,378	0,045	11,972	0,4	94,50
11.8.2016	VL	0,99	0,811	0,874	0,843	0,045	5,288	0,9	93,61
11.8.2016	JU	2,69	2,156	2,129	2,143	0,019	0,891	2,0	107,13
11.8.2016	JU	2,69	2,64	2,634	2,637	0,004	0,161	2,7	97,67
11.8.2016	JU	2,69	3,208	3,148	3,178	0,042	1,335	3,1	102,52
12.8.2016	EK	5	0,601	0,572	0,587	0,021	3,496	0,3	195,50
12.8.2016	EK	5	0,873	0,94	0,907	0,047	5,226	0,6	151,08
12.8.2016	EK	5	1,211	1,139	1,175	0,051	4,333	0,9	130,56
31.8.2016	KP	1,7	5,123	5,063	5,093	0,042	0,833	4,8	106,10
31.8.2016	KP	1,7	0,88	0,974	0,927	0,066	7,170	0,7	132,43
31.8.2016	KP	1,7	0,4	0,443	0,422	0,030	7,214	0,2	210,75
1.9.2016	HN	2,69	0,962	0,863	0,913	0,070	7,672	0,9	107,35
1.9.2016	HN	2,69	1,062	0,946	1,004	0,082	8,170	1,0	100,40
1.9.2016	HN	2,69	0,993	1,146	1,070	0,108	10,116	1,1	97,23
							4,65	keskiarvo	107,76

**Kuva 6.** Näytteiden suhteellinen keskihajonta pitoisuuden funktiona: kupari.

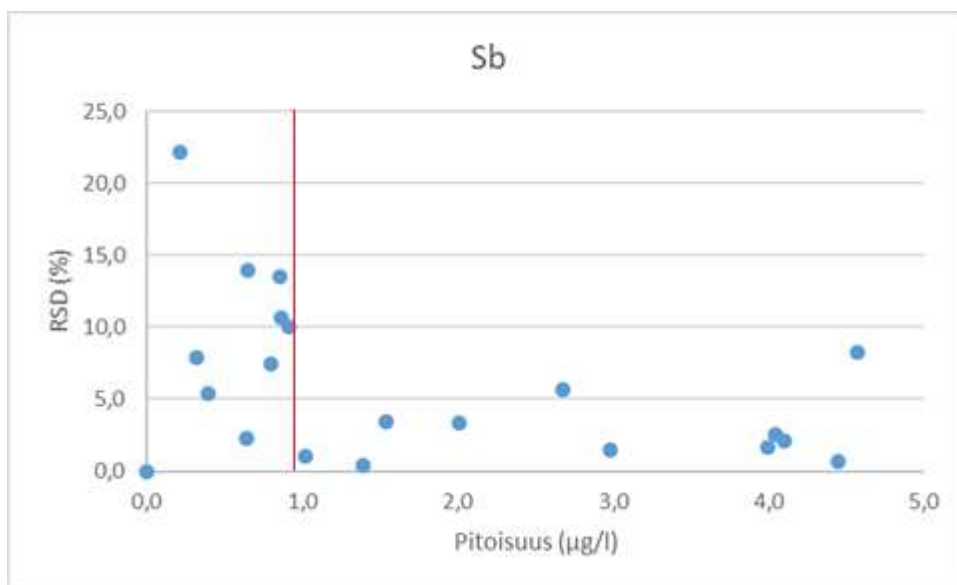
Taulukko 16. Laboratorion sisäinen uusittavuus ja saanto prosessivesinäytteistä: hopea.

PVM	Mittaja	H ₃ BO ₃	1. rinnakkainen	2. rinnakkainen	Keskiarvo	Keskihajonta	RSD	Tavoitepitoisuus	Saanto
Ag		g/kg	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	%	µg/l	%
7.8.2016	SK	0,19	0	0	0,000	0,000	0,000	0,0	
7.8.2016	SK	0,19	4,391	4,485	4,438	0,066	1,498	4,5	98,62
7.8.2016	SK	0,19	1,547	1,465	1,506	0,058	3,850	1,5	100,40
8.8.2016	HH	0,59	3,903	3,928	3,916	0,018	0,451	4,0	97,89
8.8.2016	HH	0,59	3,983	4,047	4,015	0,045	1,127	4,0	100,38
8.8.2016	HH	0,59	3,951	3,802	3,877	0,105	2,718	4,0	96,91
11.8.2016	VL	0,99	1,402	1,467	1,435	0,046	3,204	1,5	95,63
11.8.2016	VL	0,99	0,44	0,362	0,401	0,055	13,754	0,4	100,25
11.8.2016	VL	0,99	0,911	0,798	0,855	0,080	9,351	0,9	94,94
11.8.2016	JU	2,69	1,883	1,89	1,887	0,005	0,262	2,0	94,33
11.8.2016	JU	2,69	2,446	2,436	2,441	0,007	0,290	2,7	90,41
11.8.2016	JU	2,69	2,949	2,966	2,958	0,012	0,406	3,1	95,40
12.8.2016	EK	5	0,276	0,27	0,273	0,004	1,554	0,3	91,00
12.8.2016	EK	5	0,592	0,61	0,601	0,013	2,118	0,6	100,17
12.8.2016	EK	5	0,99	1,016	1,003	0,018	1,833	0,9	111,44
31.8.2016	KP	1,7	4,741	4,482	4,612	0,183	3,971	4,8	96,07
31.8.2016	KP	1,7	0,647	0,72	0,684	0,052	7,552	0,7	97,64
31.8.2016	KP	1,7	0,204	0,221	0,213	0,012	5,657	0,2	106,25
1.9.2016	HN	2,69	0,762	0,787	0,775	0,018	2,282	0,9	91,12
1.9.2016	HN	2,69	0,91	0,844	0,877	0,047	5,321	1,0	87,70
1.9.2016	HN	2,69	0,966	1,01	0,988	0,031	3,149	1,1	89,82
							3,52	keskiarvo	96,82

**Kuva 7.** Näytteiden suhteellinen keskihajonta pitoisuuden funktiona: hopea.

Taulukko 17. Laboratorion sisäinen uusittavuus ja saanto prosessivesinäytteistä: antimoni.

PVM	Mittaja	H ₃ BO ₃	1. rinnakkainen	2. rinnakkainen	Keskiarvo	Keskihajonta	RSD	Tavoitepitoisuus	Saanto
Sb		g/kg	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	%	µg/l	%
7.8.2016	SK	0,19	0	0	0,000	0,000	0,000	0	
7.8.2016	SK	0,19	4,468	4,426	4,447	0,030	0,668	4,5	98,82
7.8.2016	SK	0,19	1,579	1,505	1,542	0,052	3,393	1,5	102,80
8.8.2016	HH	0,59	4,159	4,036	4,098	0,087	2,123	4	102,44
8.8.2016	HH	0,59	4,116	3,97	4,043	0,103	2,553	4	101,08
8.8.2016	HH	0,59	4,044	3,949	3,997	0,067	1,681	4	99,91
11.8.2016	VL	0,99	1,395	1,387	1,391	0,006	0,407	1,5	92,73
11.8.2016	VL	0,99	0,41	0,38	0,395	0,021	5,370	0,4	98,75
11.8.2016	VL	0,99	0,94	0,776	0,858	0,116	13,516	0,9	95,33
11.8.2016	JU	2,69	2,052	1,957	2,005	0,067	3,351	2	100,23
11.8.2016	JU	2,69	2,569	2,784	2,677	0,152	5,680	2,7	99,13
11.8.2016	JU	2,69	2,951	3,013	2,982	0,044	1,470	3,1	96,19
12.8.2016	EK	5	0,303	0,339	0,321	0,025	7,930	0,3	107,00
12.8.2016	EK	5	0,713	0,585	0,649	0,091	13,946	0,6	108,17
12.8.2016	EK	5	0,844	0,973	0,909	0,091	10,040	0,9	100,94
31.8.2016	KP	1,7	4,837	4,306	4,572	0,375	8,213	4,8	95,24
31.8.2016	KP	1,7	0,63	0,651	0,641	0,015	2,318	0,7	91,50
31.8.2016	KP	1,7	0,247	0,18	0,214	0,047	22,190	0,2	106,75
1.9.2016	HN	2,69	0,758	0,842	0,800	0,059	7,425	0,85	94,12
1.9.2016	HN	2,69	0,801	0,932	0,867	0,093	10,690	1	86,65
1.9.2016	HN	2,69	1,009	1,024	1,017	0,011	1,043	1,1	92,41
							6,20	keskiarvo	98,51

**Kuva 8.** Näytteiden suhteellinen keskihajonta pitoisuuden funktiona: antimoni.

D) Laboratorion sisäinen uusittavuus kontrollinäytteistä ja poikkeama

Alla olevissa talukoissa on tutkittavien yhdisteiden eri pitoiset kontrollinäytteet, niiden keskiarvot, absoluuttiset ja suhteelliset poikkeamat tavoitepitoisuudesta, keskihajonnat sekä suhteelliset keskihajonnat. Kromin, raudan ja kuparin tuloksiin on lisäksi laskettu samat arvot pelkästään lyhyistä näytestarjoista, jotka on merkitty taulukkoihin punaisella.

Taulukko 18. Laboratorion sisäinen uusittavuus ja poikkeama kontrollinäytteistä: kromi.

Cr		lyhyet näytestarjat			
PVM	mittaaja	H ₃ BO ₃ (g/kg)	QC 0,5 µg/l	QC 1,0 µg/l	QC 5,0 µg/l
15.7.2016	AS	0,2	0,353	0,867	4,613
11.7.2016	AS	2,22	0,874	1,292	
14.7.2016	AS	0,2	0,524	1,098	5,124
14.7.2016	AS	6,5	0,952	1,339	5,772
18.7.2016	AS	6,5	0,077	0,588	4,382
19.7.2016	AS	0,59	0,389	0,948	5,018
20.7.2016	AS	4	0,000	0,575	5,173
21.7.2016	AS	0,59	0,403	0,963	5,075
1.8.2016	AS	6,5	0,437	0,896	4,213
2.8.2016	AS	0,59	0,524	0,995	5,257
7.8.2016	SK	0,19	0,368	0,874	4,893
8.8.2016	HH	0,59	0,219	0,802	4,856
11.8.2016	VL	0,99	0,479	0,962	5,007
11.8.2016	JU	2,69	0,811	1,069	5,229
12.8.2016	EK	5	0,428	0,991	5,345
31.8.2016	KP	1,7	0,451	0,969	4,773
1.9.2016	HN	2,69	0,418	0,917	4,763
1.9.2016	AS	6,5	0,525	1,074	5,281
2.9.2016	AS	4	0,472	0,991	4,861
		keskiarvo (µg/l)	0,458	0,958	4,980
		abs. poikkeama (µg/l)	-0,042	-0,042	-0,020
		suht. poikkeama (%)	-8,379	-4,158	-0,406
		keskihajonta (µg/l)	0,249	0,197	0,379
		suht. keskihajonta (%)	54,366	20,522	7,620
		ka: lyhyt n.sarja (µg/l)	0,470	0,964	5,027
		abs. poikkeama (µg/l)	-0,031	-0,036	0,0265
		suht. poikkeama (%)	-6,100	-3,560	0,530
		keskihajonta (µg/l)	0,142	0,081	0,327
		suht. keskihajonta (%)	30,234	8,448	6,509

Taulukko 19. Laboratorion sisäinen uusittavuus ja poikkeama kontrollinäytteistä: mangaani.

Mn					
PVM	mittaaja	H ₃ BO ₃ (g/kg)	QC 0,5 µg/l	QC 1,0 µg/l	QC 5,0 µg/l
15.7.2016	AS	0,2	0,223	0,737	4,801
11.7.2016	AS	2,22	0,548	1,150	
14.7.2016	AS	0,2	0,342	0,937	5,112
14.7.2016	AS	6,5	0,579	0,944	4,797
18.7.2016	AS	6,5	0,125	0,829	4,821
19.7.2016	AS	0,59	0,387	0,977	5,375
20.7.2016	AS	4	0,412	0,888	4,913
21.7.2016	AS	0,59	0,351	0,934	5,148
1.8.2016	AS	6,5	0,232	0,614	3,859
2.8.2016	AS	0,59	0,580	0,999	4,921
7.8.2016	SK	0,19	0,314	0,958	5,197
8.8.2016	HH	0,59	0,419	1,125	4,904
11.8.2016	VL	0,99	0,456	1,041	5,263
11.8.2016	JU	2,69	0,704	1,175	5,505
12.8.2016	EK	5	0,608	1,070	4,978
31.8.2016	KP	1,7	0,791	1,313	4,801
1.9.2016	HN	2,69	0,595	1,055	4,863
1.9.2016	AS	6,5	0,472	1,122	4,877
2.9.2016	AS	4	0,472	1,082	4,625
		keskiarvo (µg/l)	0,453	0,997	4,931
		abs. poikkeama (µg/l)	-0,047	-0,003	-0,069
		suht. poikkeama (%)	-9,368	-0,263	-1,378
		keskihajonta (µg/l)	0,142	0,099	0,352
		suht. keskihajonta (%)	31,308	9,961	7,136

Taulukko 20. Laboratorion sisäinen uusittavuus ja poikkeama kontrollinäytteistä: rauta.

Fe		lyhyet näytesarjat			
PVM	mittaaja	H ₃ BO ₃ (g/kg)	QC 0,5 µg/l	QC 1,0 µg/l	QC 5,0 µg/l
15.7.2016	AS	0,2	0,708	1,274	5,108
11.7.2016	AS	2,22	0,662	0,917	
14.7.2016	AS	0,2	0,633	1,164	4,966
14.7.2016	AS	6,5	0,709	1,405	4,930
18.7.2016	AS	6,5	0,631	1,039	4,411
19.7.2016	AS	0,59	0,870	1,418	5,132
20.7.2016	AS	4	0,425	0,854	5,089
21.7.2016	AS	0,59	0,626	0,977	4,694
1.8.2016	AS	6,5	0,734	1,182	5,064
2.8.2016	AS	0,59	0,752	1,365	4,940
7.8.2016	SK	0,19	0,699	1,105	4,643
8.8.2016	HH	0,59	0,687	1,177	5,080
11.8.2016	VL	0,99	0,720	1,154	5,171
11.8.2016	JU	2,69	0,692	1,317	4,922
12.8.2016	EK	5	0,602	1,082	5,091
31.8.2016	KP	1,7	0,734	1,268	5,232
1.9.2016	HN	2,69	0,698	1,209	4,717
1.9.2016	AS	6,5	0,524	1,053	5,031
2.9.2016	AS	4	0,448	1,020	4,986
		keskiarvo (µg/l)	0,661	1,157	4,956
		abs. poikkeama (µg/l)	0,161	0,157	-0,044
		suht. poikkeama (%)	32,147	15,684	-0,881
		keskihajonta (µg/l)	0,106	0,160	0,213
		suht. keskihajonta (%)	16,005	13,848	4,291
		ka: lyhyt n.sarja (µg/l)	0,656	1,175	4,981
		abs. poikkeama (µg/l)	0,156	0,175	-0,019
		suht. poikkeama (%)	31,120	17,500	-0,374
		keskihajonta (µg/l)	0,097	0,109	0,179
		suht. keskihajonta (%)	14,824	9,285	4,291

Taulukko 21. Laboratorion sisäinen uusittavuus ja poikkeama kontrollinäytteistä: koboltti.

Co					
PVM	mittaaja	H ₃ BO ₃ (g/kg)	QC 0,5 µg/l	QC 1,0 µg/l	QC 5,0 µg/l
15.7.2016	AS	0,2	0,380	0,885	4,699
11.7.2016	AS	2,22	0,510	0,931	
14.7.2016	AS	0,2	0,402	0,923	5,018
14.7.2016	AS	6,5	0,510	0,976	4,887
18.7.2016	AS	6,5	0,478	0,959	4,601
19.7.2016	AS	0,59	0,493	0,995	4,888
20.7.2016	AS	4	0,469	0,889	4,959
21.7.2016	AS	0,59	0,441	0,860	4,992
1.8.2016	AS	6,5	0,480	0,930	5,418
2.8.2016	AS	0,59	0,405	0,995	4,912
7.8.2016	SK	0,19	0,456	0,915	4,909
8.8.2016	HH	0,59	0,559	1,104	5,121
11.8.2016	VL	0,99	0,433	1,003	4,911
11.8.2016	JU	2,69	0,488	1,081	4,867
12.8.2016	EK	5	0,512	1,042	5,266
31.8.2016	KP	1,7	0,556	1,052	5,011
1.9.2016	HN	2,69	0,497	1,047	4,683
1.9.2016	AS	6,5	0,559	1,130	4,920
2.9.2016	AS	4	0,529	1,020	4,894
		keskiarvo (µg/l)	0,482	0,986	4,942
		abs. poikkeama (µg/l)	-0,018	-0,014	-0,058
		suht. poikkeama (%)	-3,611	-1,384	-1,160
		keskihajonta (µg/l)	0,053	0,077	0,194
		suht. keskihajonta (%)	10,944	7,854	3,916

Taulukko 22. Laboratorion sisäinen uusittavuus ja poikkeama kontrollinäytteistä: nikkeli.

Ni					
PVM	mittaaja	H ₃ BO ₃ (g/kg)	QC 0,5 µg/l	QC 1,0 µg/l	QC 5,0 µg/l
15.7.2016	AS	0,2	0,420	0,922	5,072
11.7.2016	AS	2,22	0,481	0,956	
14.7.2016	AS	0,2	0,487	0,954	4,933
14.7.2016	AS	6,5	0,526	0,991	5,011
18.7.2016	AS	6,5	0,427	0,936	4,381
19.7.2016	AS	0,59	0,522	1,055	4,913
20.7.2016	AS	4	0,441	0,856	4,797
21.7.2016	AS	0,59	0,456	0,878	4,729
1.8.2016	AS	6,5	0,510	0,953	5,334
2.8.2016	AS	0,59	0,507	1,021	5,039
7.8.2016	SK	0,19	0,535	1,037	4,681
8.8.2016	HH	0,59	0,575	1,115	5,211
11.8.2016	VL	0,99	0,523	1,023	5,046
11.8.2016	JU	2,69	0,592	1,099	5,067
12.8.2016	EK	5	0,490	1,017	5,005
31.8.2016	KP	1,7	0,617	2,459	5,106
1.9.2016	HN	2,69	0,500	0,931	4,791
1.9.2016	AS	6,5	0,549	1,026	4,970
2.9.2016	AS	4	0,526	0,981	4,853
		keskiarvo (µg/l)	0,510	0,986	4,941
outlier		abs. poikkeama (µg/l)	0,010	-0,014	-0,059
		suht. poikkeama (%)	1,937	-1,383	-1,179
		keskihajonta (µg/l)	0,053	0,070	0,216
		suht. keskihajonta (%)	10,332	7,093	4,380

Taulukko 23. Laboratorion sisäinen uusittavuus ja poikkeama kontrollinäytteistä: kupari.

Cu		lyhyet näytesarjat			
PVM	mittaaja	H ₃ BO ₃ (g/kg)	QC 0,5 µg/l	QC 1,0 µg/l	QC 5,0 µg/l
15.7.2016	AS	0,2	0,122	0,655	4,658
11.7.2016	AS	2,22	0,802	1,082	
14.7.2016	AS	0,2	0,368	0,892	4,998
14.7.2016	AS	6,5	0,446	1,002	4,892
18.7.2016	AS	6,5	0,000	0,000	3,800
19.7.2016	AS	0,59	0,329	0,855	4,823
20.7.2016	AS	4	0,000	0,482	4,762
21.7.2016	AS	0,59	0,306	0,740	4,701
1.8.2016	AS	6,5	0,175	0,779	5,254
2.8.2016	AS	0,59	0,363	0,996	4,868
7.8.2016	SK	0,19	0,473	0,880	4,792
8.8.2016	HH	0,59	0,543	1,082	5,082
11.8.2016	VL	0,99	0,416	0,989	4,834
11.8.2016	JU	2,69	0,610	1,139	4,933
12.8.2016	EK	5	0,535	1,090	5,057
31.8.2016	KP	1,7	0,583	1,018	5,145
1.9.2016	HN	2,69	0,540	1,085	4,583
1.9.2016	AS	6,5	0,489	1,013	5,006
2.9.2016	AS	4	0,498	1,033	5,030
		keskiarvo (µg/l)	0,400	0,885	4,845
		abs. poikkeama (µg/l)	-0,100	-0,115	-0,155
		suht. poikkeama (%)	-20,021	-11,516	-3,091
		keskihajonta (µg/l)	0,209	0,274	0,314
		suht. keskihajonta (%)	52,284	30,936	6,486
		ka: lyhyt n.sarja (µg/l)	0,505	1,033	4,933
		abs. poikkeama (µg/l)	0,005	0,033	-0,067
		suht. poikkeama (%)	1,000	3,250	-6,700
		keskihajonta (µg/l)	0,075	0,072	0,168
		suht. keskihajonta (%)	14,773	6,994	3,403

Taulukko 24. Laboratorion sisäinen uusittavuus ja poikkeama kontrollinäytteistä: hopea.

Ag					
PVM	mittaaja	H ₃ BO ₃ (g/kg)	QC 0,5 µg/l	QC 1,0 µg/l	QC 5,0 µg/l
15.7.2016	AS	0,2	0,467	0,984	5,007
11.7.2016	AS	2,22	0,503	1,040	
14.7.2016	AS	0,2	0,406	0,987	5,080
14.7.2016	AS	6,5	0,549	1,051	5,381
18.7.2016	AS	6,5	0,492	0,972	4,708
19.7.2016	AS	0,59	0,478	0,967	5,143
20.7.2016	AS	4	0,505	0,990	4,952
21.7.2016	AS	0,59	0,464	0,934	4,677
1.8.2016	AS	6,5	0,455	0,997	4,848
2.8.2016	AS	0,59	0,499	1,094	4,869
7.8.2016	SK	0,19	0,516	0,960	4,881
8.8.2016	HH	0,59	0,476	1,029	4,954
11.8.2016	VL	0,99	0,495	1,001	4,854
11.8.2016	JU	2,69	0,453	0,999	4,958
12.8.2016	EK	5	0,526	1,047	5,192
31.8.2016	KP	1,7	0,511	0,941	4,870
1.9.2016	HN	2,69	0,465	0,860	4,656
1.9.2016	AS	6,5	0,493	1,014	5,255
2.9.2016	AS	4	0,493	1,039	4,996
		keskiarvo (µg/l)	0,487	0,995	4,960
		abs. poikkeama (µg/l)	-0,013	-0,005	-0,040
		suht. poikkeama (%)	-2,674	-0,495	-0,799
		keskihajonta (µg/l)	0,032	0,052	0,196
		suht. keskihajonta (%)	6,502	5,232	3,948

Taulukko 25. Laboratorion sisäinen uusittavuus ja poikkeama kontrollinäytteistä: antimoni.

Sb					
PVM	mittaaja	H ₃ BO ₃ (g/kg)	QC 0,5 µg/l	QC 1,0 µg/l	QC 5,0 µg/l
15.7.2016	AS	0,2	0,446	0,942	4,944
11.7.2016	AS	2,22	0,400	0,945	
14.7.2016	AS	0,2	0,464	0,912	4,839
14.7.2016	AS	6,5	0,541	0,991	5,491
18.7.2016	AS	6,5	0,482	0,992	4,748
19.7.2016	AS	0,59	0,520	0,980	5,095
20.7.2016	AS	4	0,539	1,026	5,053
21.7.2016	AS	0,59	0,485	1,019	4,888
1.8.2016	AS	6,5	0,470	0,996	4,787
2.8.2016	AS	0,59	0,497	0,968	5,169
7.8.2016	SK	0,19	0,436	0,950	4,838
8.8.2016	HH	0,59	0,512	1,015	4,852
11.8.2016	VL	0,99	0,481	0,953	4,835
11.8.2016	JU	2,69	0,483	0,978	4,722
12.8.2016	EK	5	0,574	0,999	5,061
31.8.2016	KP	1,7	0,467	0,899	4,900
1.9.2016	HN	2,69	0,456	0,767	4,710
1.9.2016	AS	6,5	0,529	1,088	5,392
2.9.2016	AS	4	0,519	1,007	4,959
		keskiarvo (µg/l)	0,490	0,970	4,960
		abs. poikkeama (µg/l)	-0,010	-0,030	-0,040
		suht. poikkeama (%)	-2,095	-3,016	-0,797
		keskihajonta (µg/l)	0,042	0,065	0,218
		suht. keskihajonta (%)	8,584	6,752	4,399

E) Spesifisyys

Prosessivesinäytteisiin tehtiin standardinlisäyksiä, joiden sigaaaleista piirrettiin kuvaajat pitoisuuden funktiona. Kalibrointi- ja standardinlisäyskuvaajien kulmakertoimet ja niiden prosentuaaliset erot on esitetty alla olevassa talukossa.

Taulukko 26. Tutkittavien yhdisteiden kulmakertoimet kalibroinnissa ja standardinlisäyksistä piirretyssä kuvaajassa, sekä niiden prosentuaalinen ero.

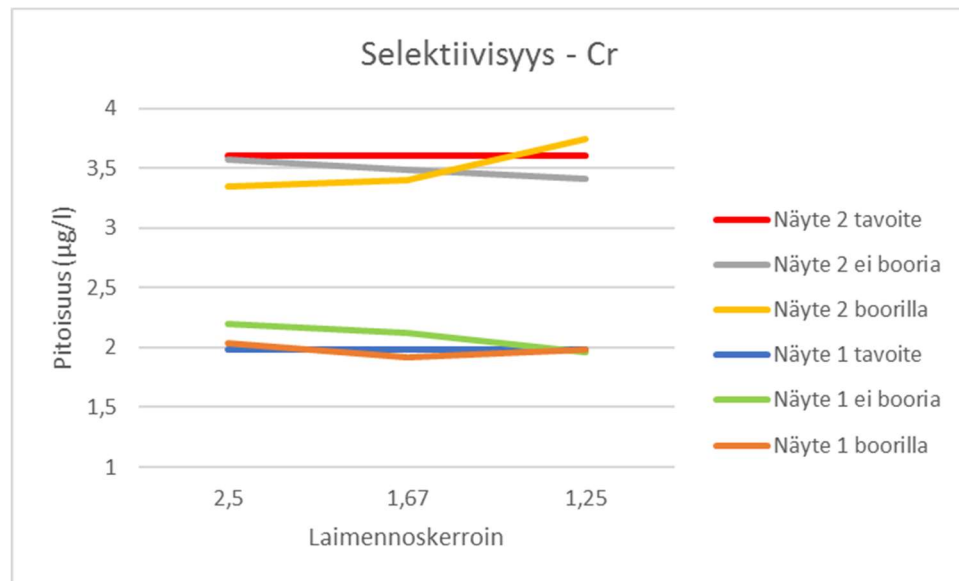
Yhdiste	Kalibrointi	Näytteet	Ero (%)
Cr	2374,0	2445,9	3,03
Mn	1262,1	1290,4	2,24
Fe	2013,7	2147,4	6,64
Co	3960,2	4014,0	1,36
Ni	1020,0	1060,9	4,01
Cu	2722,6	2834,9	4,12
Ag	4353,6	4437,9	1,94
Sb	2079,7	2125,2	2,19

F) Selektiivisyys

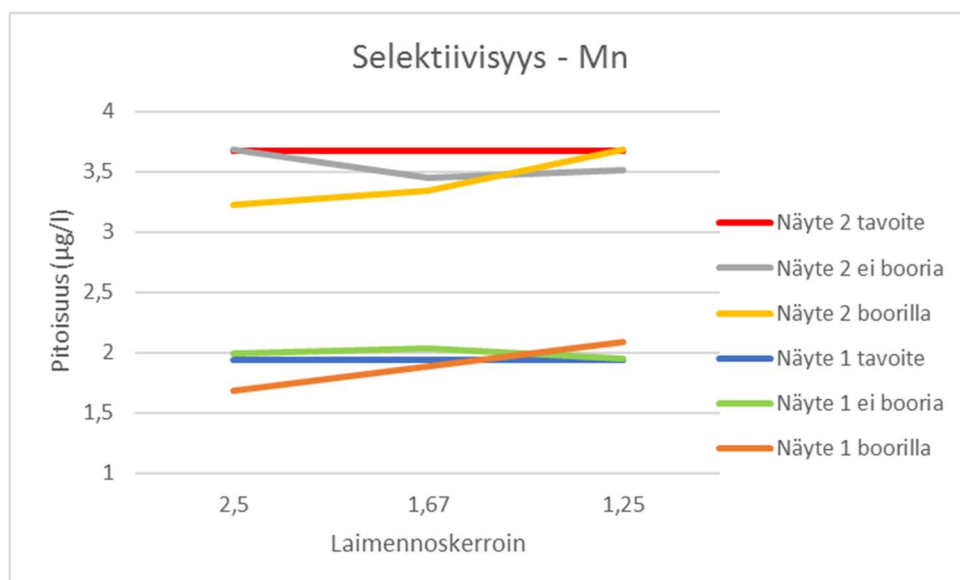
Näytteistä 1 ja 2 tehtiin laimennoksia. Osaan näytteistä lisättiin myös boorihappoa laimenneen boorihapon kompensoimiseksi. Alla olevassa talukossa on esitetty tulokset laimennoksista. Alla on myös graafiset esitykset laimennoksista ja niiden vasteista yhdistekohtaisesti.

Taulukko 27. Näytteille 1 ja 2 tehdyt laimennuskokeet kaikille yhdisteille.

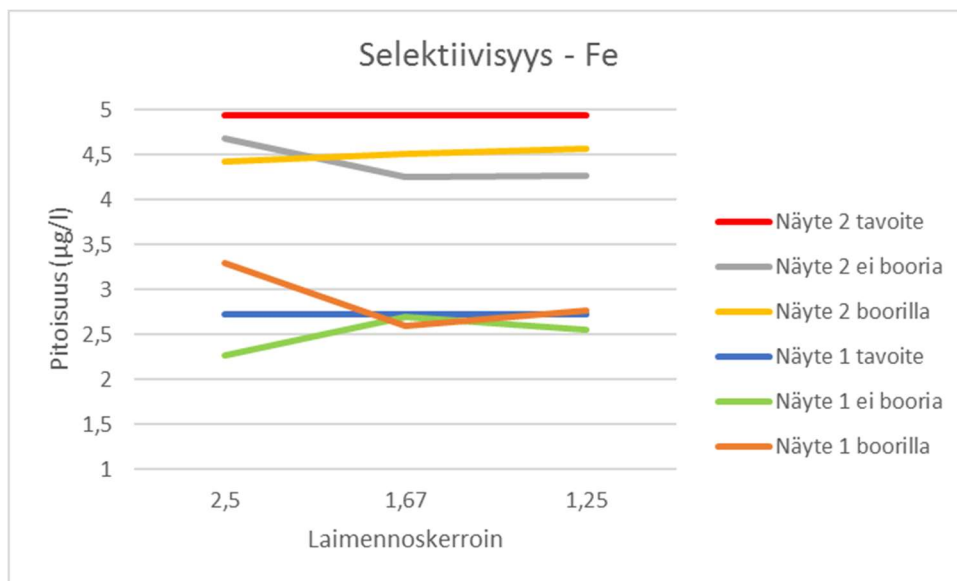
Näyte	H ₃ BO ₃ (g/kg)	L. kerroin	Lisäys	Cr (µg/l)	Mn (µg/l)	Fe (µg/l)	Co (µg/l)	Ni (µg/l)	Cu (µg/l)	Ag (µg/l)	Sb (µg/l)
Näyte 1	6,5	1	ei booria	1,985	1,940	2,718	1,989	2,023	2,152	2,032	2,005
Näyte 1	6,5	2,5	ei booria	2,198	1,992	2,274	1,707	1,802	1,789	2,238	1,940
Näyte 1	6,5	1,67	ei booria	2,122	2,036	2,695	1,822	1,854	1,789	2,061	1,939
Näyte 1	6,5	1,25	ei booria	1,965	1,950	2,555	1,973	1,952	1,936	2,038	1,992
Näyte 1	6,5	2,5	boorilla	2,037	1,678	3,288	2,105	1,881	2,185	2,425	1,934
Näyte 1	6,5	1,67	boorilla	1,917	1,890	2,601	1,902	1,940	1,991	2,041	2,009
Näyte 1	6,5	1,25	boorilla	1,980	2,086	2,771	1,934	1,988	1,922	2,091	2,044
Näyte 2	4	1	ei booria	3,599	3,672	4,932	3,438	3,638	3,771	3,419	3,326
Näyte 2	4	2,5	ei booria	3,574	3,688	4,676	3,444	3,477	3,549	3,695	3,411
Näyte 2	4	1,67	ei booria	3,490	3,450	4,250	3,610	3,550	3,590	3,490	3,500
Näyte 2	4	1,25	ei booria	3,409	3,510	4,268	3,367	3,525	3,498	3,192	3,388
Näyte 2	4	2,5	boorilla	3,349	3,228	4,417	3,316	3,612	3,637	3,700	3,359
Näyte 2	4	1,67	boorilla	3,396	3,342	4,507	3,520	3,492	3,702	3,467	3,416
Näyte 2	4	1,25	boorilla	3,748	3,688	4,566	3,336	3,465	3,536	3,441	3,484



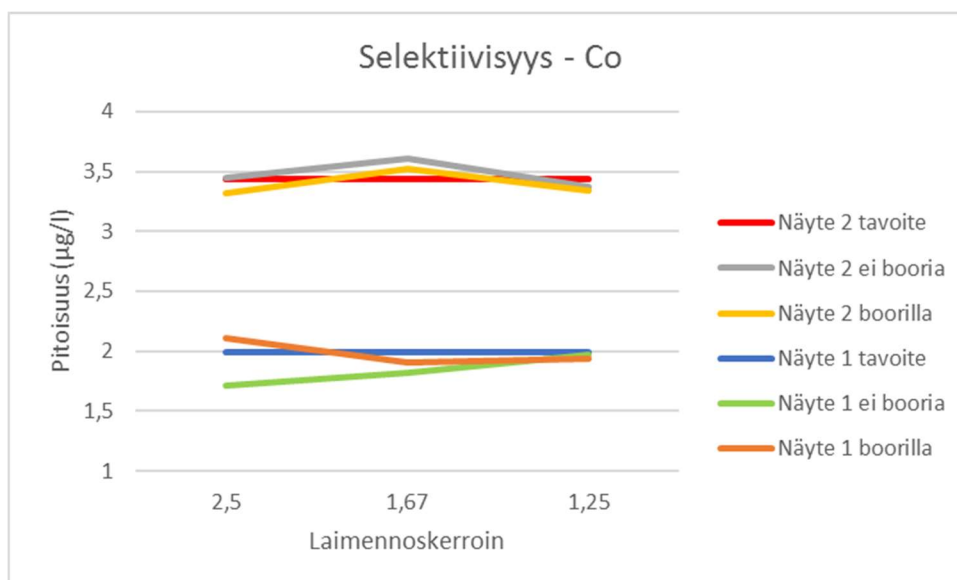
Kuva 9. Kromin pitoisuus eri laimennoskerroimilla näytteissä 1 ja 2.



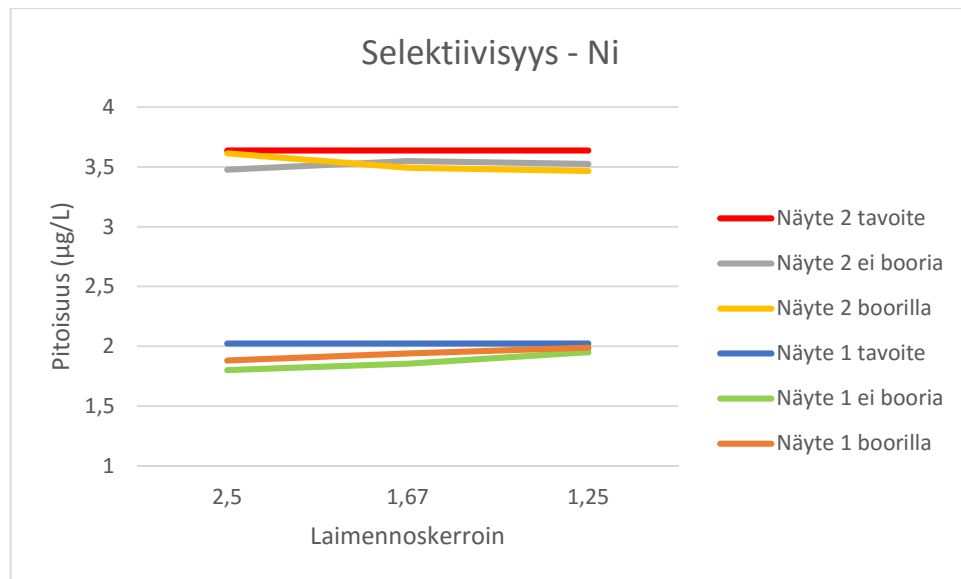
Kuva 10. Mangaanin pitoisuus eri laimennoskerroimilla näytteissä 1 ja 2.



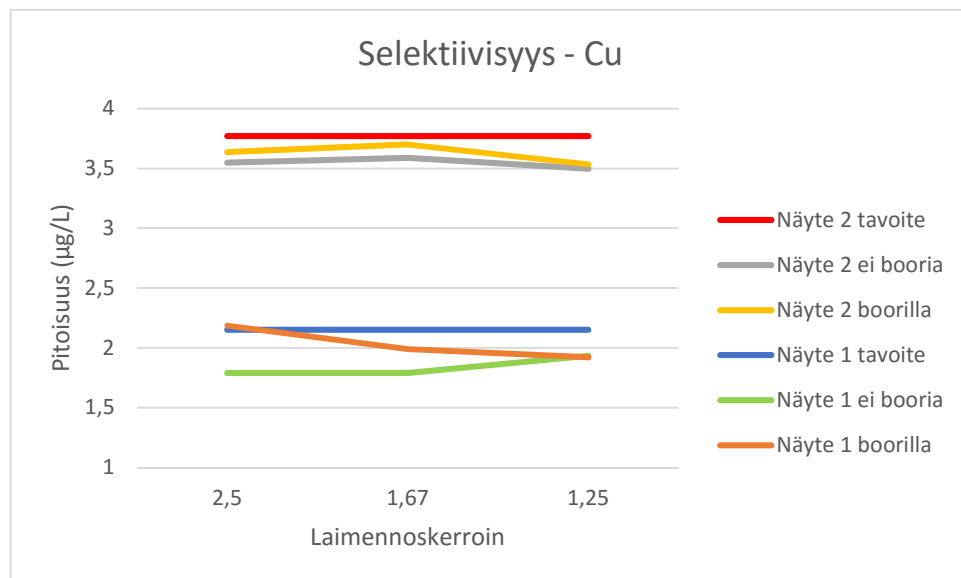
Kuva 11. Raudan pitoisuus eri laimennoskerroimilla näytteissä 1 ja 2.



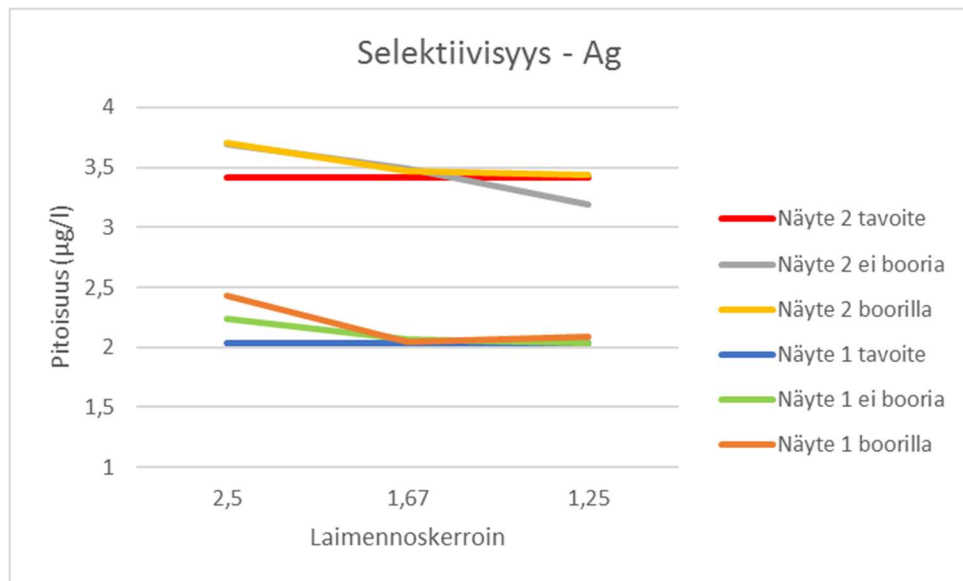
Kuva 12. Koboltin pitoisuus eri laimennoskerroimilla näytteissä 1 ja 2.



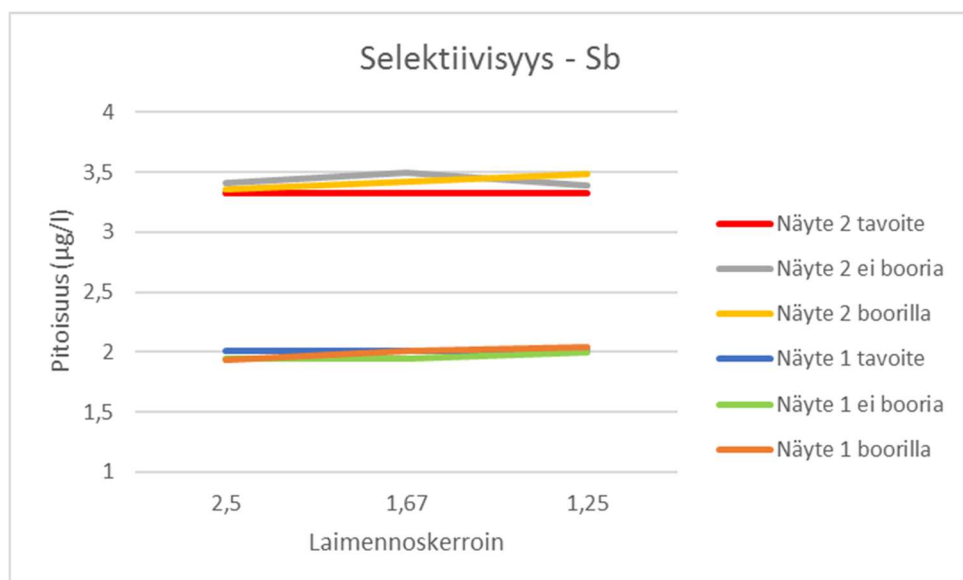
Kuva 13. Nikkelin pitoisuus eri laimennoskerroimilla näytteissä 1 ja 2.



Kuva 14. Kuparin pitoisuus eri laimennoskerroimilla näytteissä 1 ja 2.



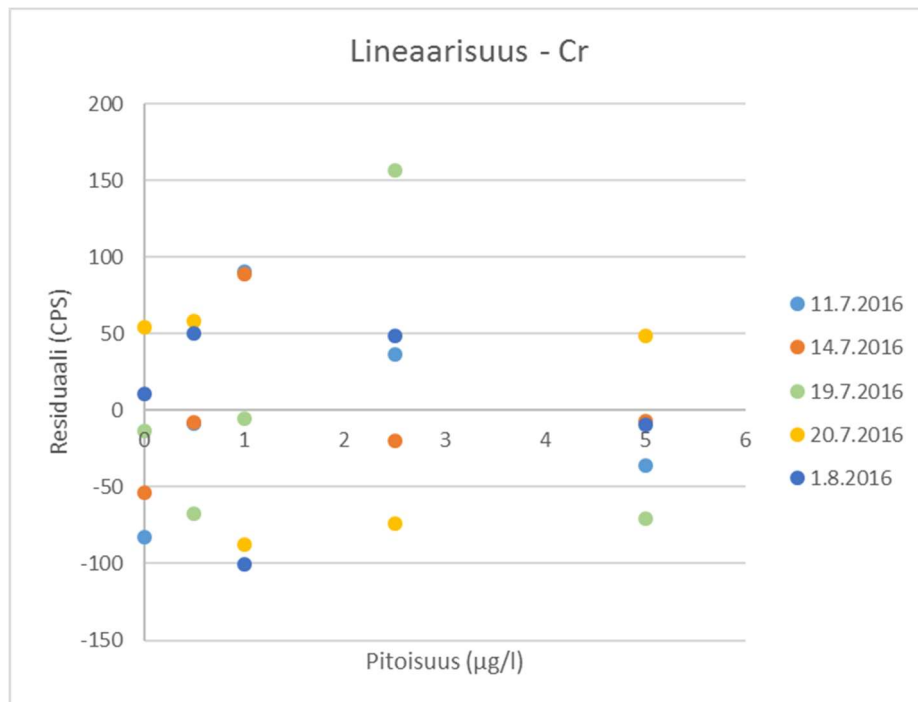
Kuva 15. Hopean pitoisuus eri laimennuskertoimilla näytteissä 1 ja 2.



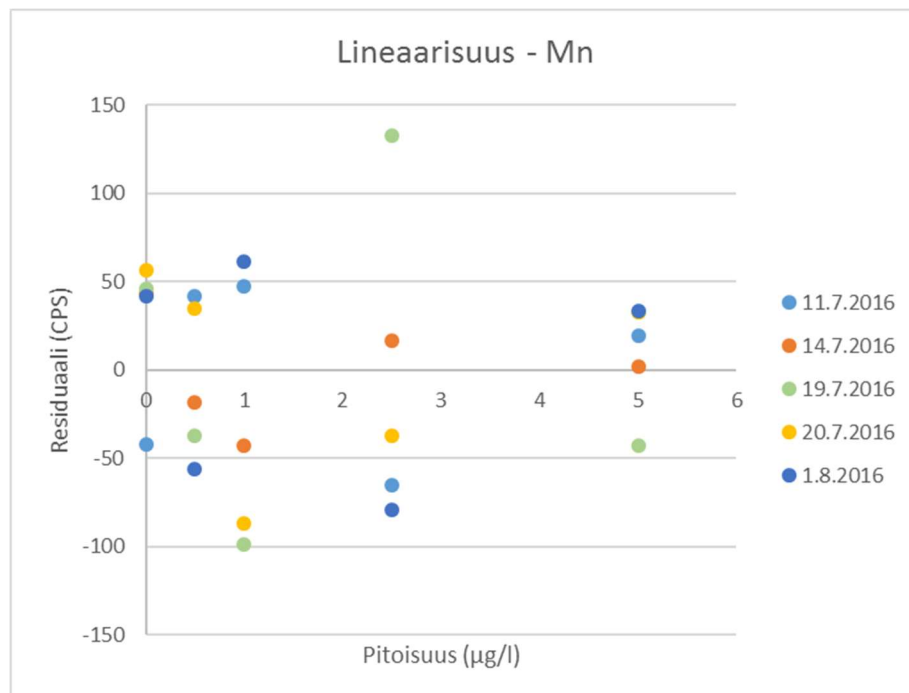
Kuva 16. Antimonin pitoisuus eri laimennuskertoimilla näytteissä 1 ja 2.

G) Lineaarisuus

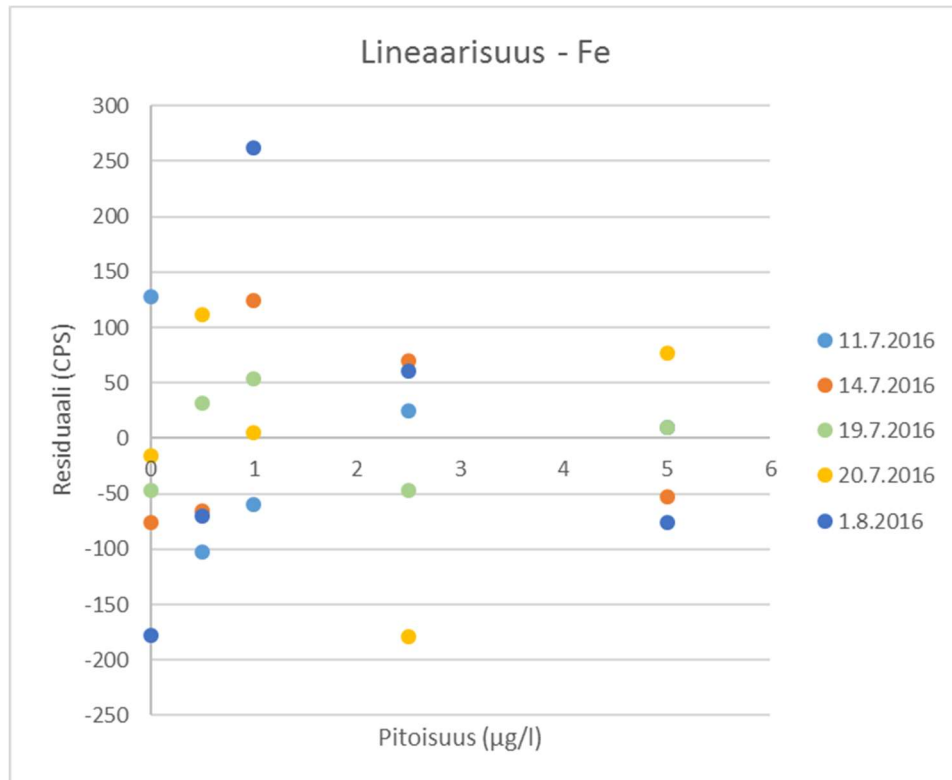
Alla olevissa kuvaajissa on esitetty validointimäärittämisistä viiden satunnaisesti valitun kalibroinnin graafinen residuaalitarkastelu kunkin yhdisteen osalta.



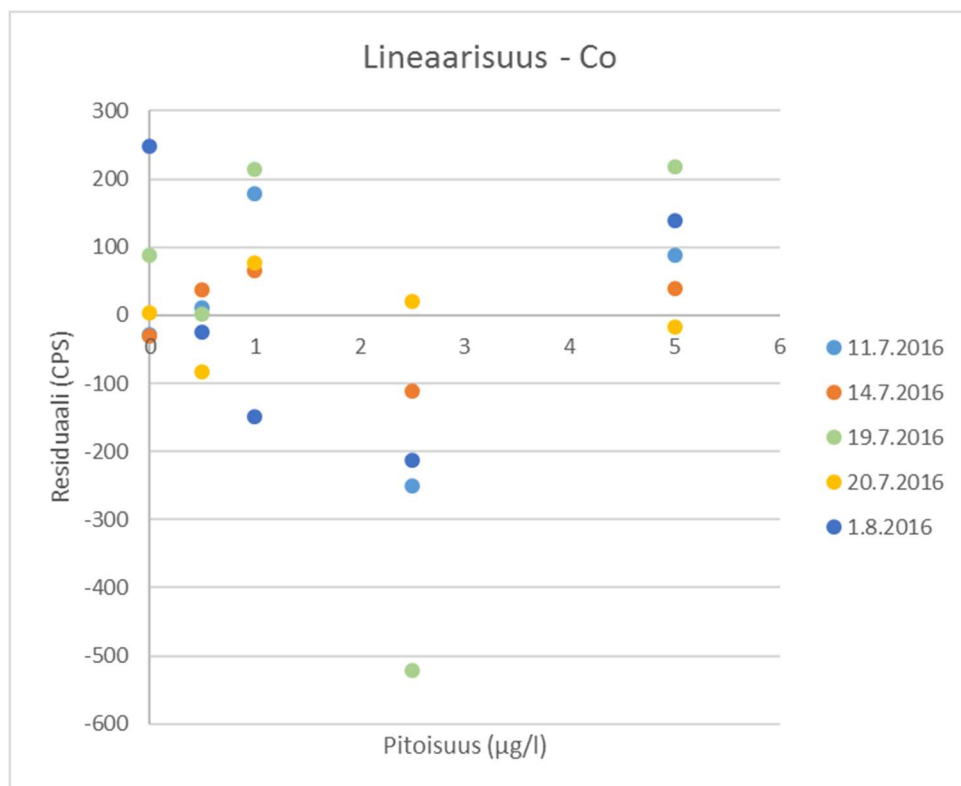
Kuva 17. Kromin residuaalitarkastelu pitoisuusalueella 0,5–5 µg/L.



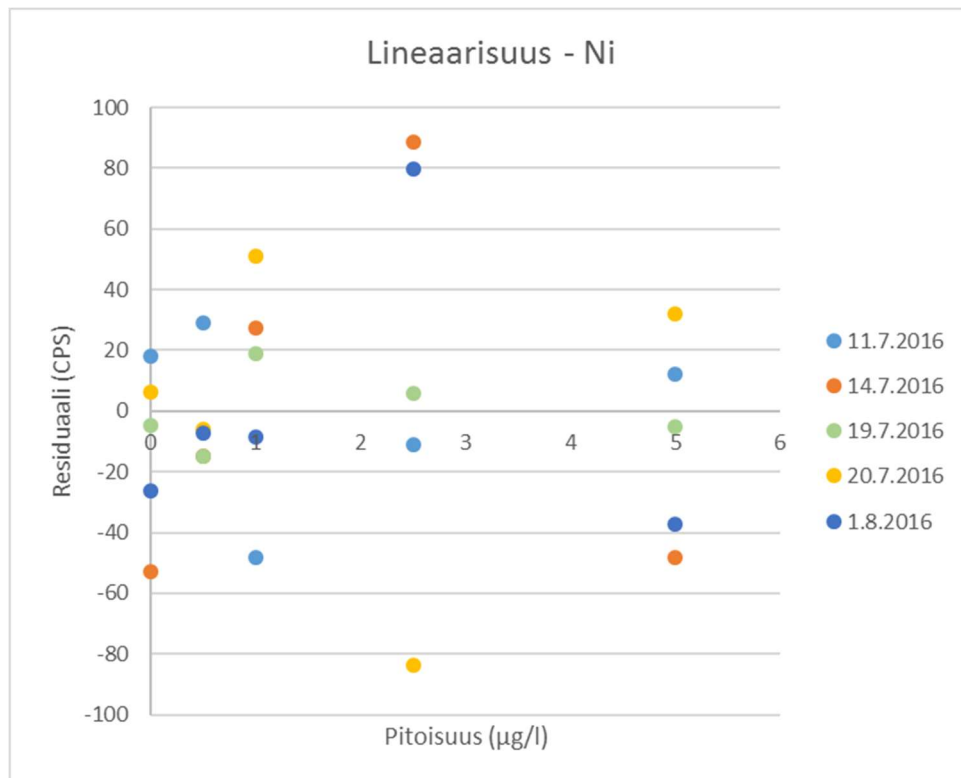
Kuva 18. Mangaanin residuaalitarkastelu pitoisuusalueella 0,5–5 µg/L.



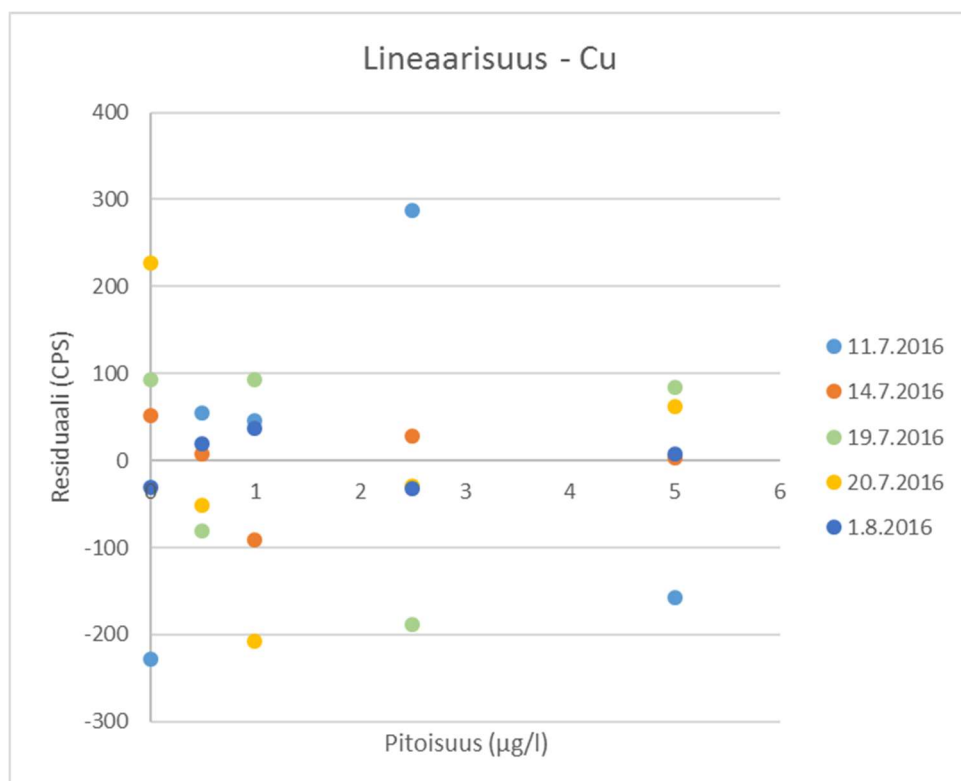
Kuva 19. Raudan residuaalitarkastelu pitoisuusalueella 0,5–5 µg/L.



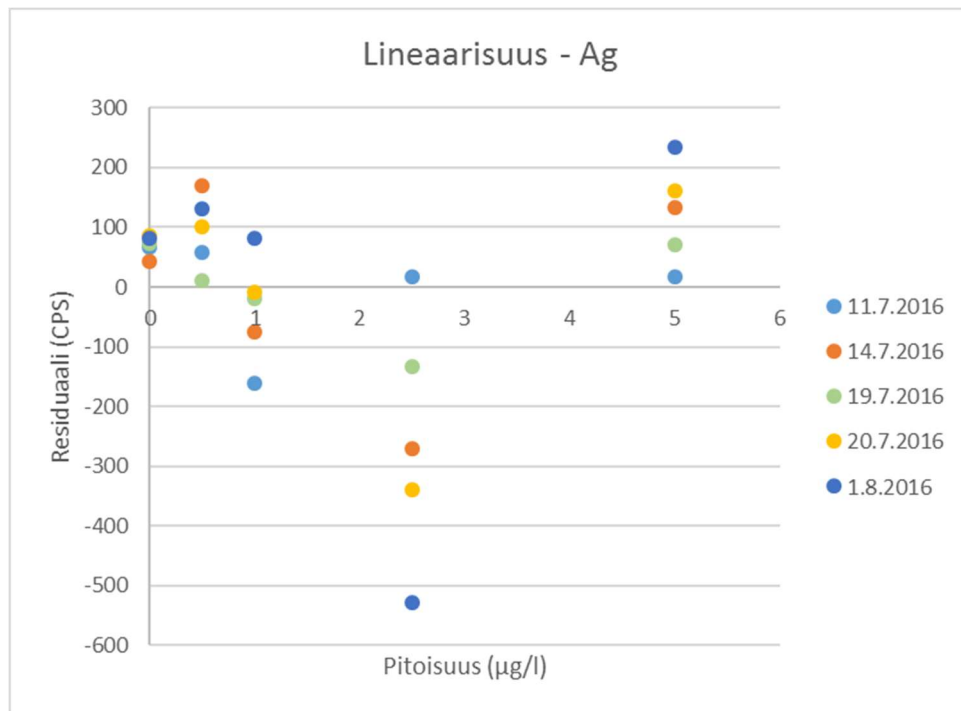
Kuva 20. Koboltin residuaalitarkastelu pitoisuusalueella 0,5–5 µg/L.



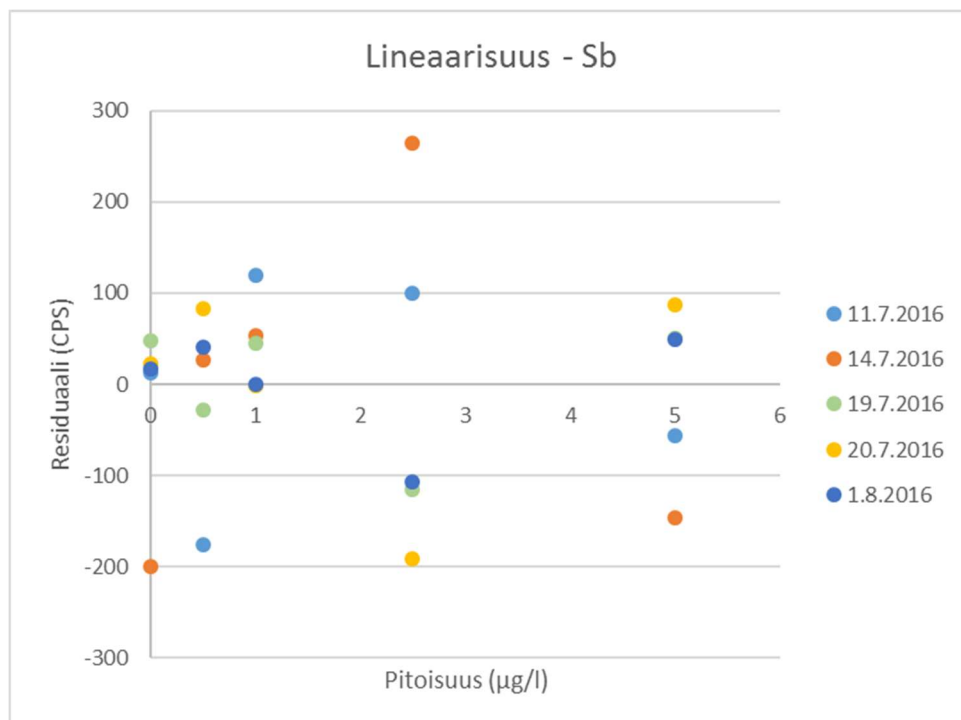
Kuva 21. Nikkelin residuaalitarkastelu pitoisuusalueella 0,5–5 µg/L.



Kuva 22. Kuparin residuaalitarkastelu pitoisuusalueella 0,5–5 µg/L.



Kuva 23. Hopean residuaalitarkastelu pitoisuusalueella 0,5–5 µg/L.



Kuva 24. Antimonin residuaalitarkastelu pitoisuusalueella 0,5–5 µg/L.

H) Toteamis- ja määritysraja, tapa 1

Primäärijäähdytenäyte mitattiin 10 kertaa kahtena päivänä saman analysoijan toimesta. Mittaustuloksista laskettiin keskiarvo ja keskihajonta. Taulukoissa on esitetty toteamisraja (LoD), kun keskihajonta kerrottiin kolmella ja määritysraja (LoQ) kun keskihajonta kerrottiin kymmenellä.

Taulukko 28. Kromin ja mangaanin toteamis- ja määritysrajat.

Cr				Mn			
PVM	mittaaja	H ₃ BO ₃ (g/kg)	Tulos (µg/l)	PVM	mittaaja	H ₃ BO ₃ (g/kg)	Tulos (µg/l)
14.7.2016	AS	0,59	0,182	14.7.2016	AS	0,59	0,044
14.7.2016	AS	0,59	0,314	14.7.2016	AS	0,59	0
14.7.2016	AS	0,59	0,224	14.7.2016	AS	0,59	0,007
14.7.2016	AS	0,59	0,195	14.7.2016	AS	0,59	0
14.7.2016	AS	0,59	0,225	14.7.2016	AS	0,59	0
14.7.2016	AS	0,59	0,196	14.7.2016	AS	0,59	0,027
14.7.2016	AS	0,59	0,149	14.7.2016	AS	0,59	0,028
14.7.2016	AS	0,59	0,18	14.7.2016	AS	0,59	0,027
14.7.2016	AS	0,59	0,157	14.7.2016	AS	0,59	0,024
14.7.2016	AS	0,59	0,19	14.7.2016	AS	0,59	0,01
21.7.2016	AS	0,59	0,038	21.7.2016	AS	0,59	0
21.7.2016	AS	0,59	0,079	21.7.2016	AS	0,59	0
21.7.2016	AS	0,59	0,087	21.7.2016	AS	0,59	0
21.7.2016	AS	0,59	0	21.7.2016	AS	0,59	0,03
21.7.2016	AS	0,59	0,008	21.7.2016	AS	0,59	0,013
21.7.2016	AS	0,59	0	21.7.2016	AS	0,59	0
21.7.2016	AS	0,59	0	21.7.2016	AS	0,59	0,002
21.7.2016	AS	0,59	0	21.7.2016	AS	0,59	0
21.7.2016	AS	0,59	0	21.7.2016	AS	0,59	0,016
21.7.2016	AS	0,59	0	21.7.2016	AS	0,59	0
		KH (µg/l)	0,10			KH (µg/l)	0,01
	LoD	3*KH (µg/l)	0,30		LoD	3*KH (µg/l)	0,04
	LoQ	10*KH (µg/l)	1,01		LoQ	10*KH (µg/l)	0,14

Taulukko 29. Raudan ja koboltin toteamis- ja määritysrajat.

Fe				Co			
PVM	mittaaja	H ₃ BO ₃ (g/kg)	Tulos (µg/l)	PVM	mittaaja	H ₃ BO ₃ (g/kg)	Tulos (µg/l)
14.7.2016	AS	0,59	0,327	14.7.2016	AS	0,59	0
14.7.2016	AS	0,59	0,435	14.7.2016	AS	0,59	0
14.7.2016	AS	0,59	0,368	14.7.2016	AS	0,59	0
14.7.2016	AS	0,59	0,374	14.7.2016	AS	0,59	0
14.7.2016	AS	0,59	0,383	14.7.2016	AS	0,59	0
14.7.2016	AS	0,59	0,324	14.7.2016	AS	0,59	0
14.7.2016	AS	0,59	0,39	14.7.2016	AS	0,59	0
14.7.2016	AS	0,59	0,734	14.7.2016	AS	0,59	0
14.7.2016	AS	0,59	0,357	14.7.2016	AS	0,59	0
14.7.2016	AS	0,59	0,512	14.7.2016	AS	0,59	0
21.7.2016	AS	0,59	0,352	21.7.2016	AS	0,59	0
21.7.2016	AS	0,59	0,725	21.7.2016	AS	0,59	0
21.7.2016	AS	0,59	0,359	21.7.2016	AS	0,59	0
21.7.2016	AS	0,59	0,168	21.7.2016	AS	0,59	0
21.7.2016	AS	0,59	0,266	21.7.2016	AS	0,59	0
21.7.2016	AS	0,59	0,455	21.7.2016	AS	0,59	0
21.7.2016	AS	0,59	0,314	21.7.2016	AS	0,59	0
21.7.2016	AS	0,59	0,253	21.7.2016	AS	0,59	0
21.7.2016	AS	0,59	0,236	21.7.2016	AS	0,59	0
21.7.2016	AS	0,59	0,192	21.7.2016	AS	0,59	0
		KH (µg/l)	0,15			KH (µg/l)	0
	LoD	3*KH (µg/l)	0,44		LoD	3*KH (µg/l)	0,00
	LoQ	10*KH (µg/l)	1,47		LoQ	10*KH (µg/l)	0,00

Taulukko 30. Nikkelin ja kuparin toteamis- ja määrittäysrajat.

Ni				Cu			
PVM	mittaaja	H ₃ BO ₃ (g/kg)	Tulos (µg/l)	PVM	mittaaja	H ₃ BO ₃ (g/kg)	Tulos (µg/l)
14.7.2016	AS	0,59	0,147	14.7.2016	AS	0,59	1,865
14.7.2016	AS	0,59	0,223	14.7.2016	AS	0,59	2,036
14.7.2016	AS	0,59	0,184	14.7.2016	AS	0,59	1,765
14.7.2016	AS	0,59	0,211	14.7.2016	AS	0,59	1,923
14.7.2016	AS	0,59	0,158	14.7.2016	AS	0,59	1,767
14.7.2016	AS	0,59	0,219	14.7.2016	AS	0,59	2,031
14.7.2016	AS	0,59	0,206	14.7.2016	AS	0,59	1,823
14.7.2016	AS	0,59	0,223	14.7.2016	AS	0,59	1,81
14.7.2016	AS	0,59	0,198	14.7.2016	AS	0,59	1,727
14.7.2016	AS	0,59	0,19	14.7.2016	AS	0,59	1,681
21.7.2016	AS	0,59	0,212	21.7.2016	AS	0,59	2,397
21.7.2016	AS	0,59	0,271	21.7.2016	AS	0,59	2,233
21.7.2016	AS	0,59	0,145	21.7.2016	AS	0,59	2,081
21.7.2016	AS	0,59	0,193	21.7.2016	AS	0,59	2,006
21.7.2016	AS	0,59	0,235	21.7.2016	AS	0,59	2,11
21.7.2016	AS	0,59	0,164	21.7.2016	AS	0,59	2,137
21.7.2016	AS	0,59	0,165	21.7.2016	AS	0,59	2,066
21.7.2016	AS	0,59	0,179	21.7.2016	AS	0,59	2,185
21.7.2016	AS	0,59	0,169	21.7.2016	AS	0,59	2,063
21.7.2016	AS	0,59	0,156	21.7.2016	AS	0,59	2,049
		KH (µg/l)	0,03			KH (µg/l)	0,19
	LoD	3*KH (µg/l)	0,10		LoD	3*KH (µg/l)	0,56
	LoQ	10*KH (µg/l)	0,33		LoQ	10*KH (µg/l)	1,88

Taulukko 31. Hopean ja antimoonin toteamis- ja määrittäysrajat.

Ag				Sb			
PVM	mittaaja	H ₃ BO ₃ (g/kg)	Tulos (µg/l)	PVM	mittaaja	H ₃ BO ₃ (g/kg)	Tulos (µg/l)
14.7.2016	AS	0,59	0,004	14.7.2016	AS	0,59	0
14.7.2016	AS	0,59	0,003	14.7.2016	AS	0,59	0
14.7.2016	AS	0,59	0	14.7.2016	AS	0,59	0
14.7.2016	AS	0,59	0,001	14.7.2016	AS	0,59	0
14.7.2016	AS	0,59	0	14.7.2016	AS	0,59	0
14.7.2016	AS	0,59	0	14.7.2016	AS	0,59	0
14.7.2016	AS	0,59	0,004	14.7.2016	AS	0,59	0
14.7.2016	AS	0,59	0,001	14.7.2016	AS	0,59	0
14.7.2016	AS	0,59	0,008	14.7.2016	AS	0,59	0
14.7.2016	AS	0,59	0	14.7.2016	AS	0,59	0
21.7.2016	AS	0,59	0,001	21.7.2016	AS	0,59	0
21.7.2016	AS	0,59	0	21.7.2016	AS	0,59	0
21.7.2016	AS	0,59	0,001	21.7.2016	AS	0,59	0,001
21.7.2016	AS	0,59	0,001	21.7.2016	AS	0,59	0
21.7.2016	AS	0,59	0,002	21.7.2016	AS	0,59	0
21.7.2016	AS	0,59	0,002	21.7.2016	AS	0,59	0,002
21.7.2016	AS	0,59	0,001	21.7.2016	AS	0,59	0
21.7.2016	AS	0,59	0	21.7.2016	AS	0,59	0
21.7.2016	AS	0,59	0	21.7.2016	AS	0,59	0
21.7.2016	AS	0,59	0,004	21.7.2016	AS	0,59	0
		KH (µg/l)	0,00			KH (µg/l)	0,00
	LoD	3*KH (µg/l)	0,01		LoD	3*KH (µg/l)	0,00
	LoQ	10*KH (µg/l)	0,02		LoQ	10*KH (µg/l)	0,00

I) Toteamis- ja määrittäysraja, tapa 2

Mangaanin, koboltin, hopean ja antimonin toteamis- ja määrittäysrajat laskettiin myös viiden kalibroinnin keskiarvoista. Kalibrointien signaalit ja niistä lasketut toteamis- ja määrittäysrajat on esitetty alla olevissa taulukoissa.

Taulukko 32. Mangaanin ja koboltin toteamis- ja määrittäysrajat kalibrointisignaaleista laskettuina.

Mn						
Mittauspäivä	11.7.2016	14.7.2016	19.7.2016	20.7.2016	1.8.2016	
H3BO3 (g/kg)	2,22	6,5	0,59	4	0,59	
Standardi (µg/l)	Signaali (CPS)					
0	81,49	425,99	322,27	363,02	381,53	
0,5	659,37	833,46	922,37	903,87	914,95	
1	1159,46	1278	1544,73	1344,68	1663,28	
2,5	2530,15	2745,03	3826,91	3082,18	3415,66	
5	5086,58	5075,5	7069,03	5964,72	6683,66	
						keskiarvo
Toteamisraja	0,43	0,94	0,63	0,73	0,71	0,69
Määrittäysraja	0,84	1,22	1,17	1,16	1,12	1,10
Co						
Mittauspäivä	11.7.2016	14.7.2016	19.7.2016	20.7.2016	1.8.2016	
H3BO3 (g/kg)	2,22	6,5	0,59	4	0,59	
Standardi (µg/l)	Signaali (CPS)					
0	55,56	111,13	62,97	96,31	344,49	
0,5	1692,89	1778,12	2130,04	1804,04	2052,26	
1	3460,03	3404,52	4497,48	3756,49	3908,37	
2,5	7824,99	8025,09	10226,58	9081,46	9785,49	
5	16157,67	16168,75	21738,61	18011,73	20036,12	
						keskiarvo
Toteamisraja	0,23	0,17	0,26	0,11	0,22	0,20
Määrittäysraja	0,63	0,35	0,83	0,24	0,61	0,53

Taulukko 33. Hopean ja antimonin toteamis- ja määrittäysrajat kalibrointisignaaleista laskettuina.

Ag						
Mittauspäivä	11.7.2016	14.7.2016	19.7.2016	20.7.2016	1.8.2016	
H3BO3 (g/kg)	2,22	6,5	0,59	4	0,59	
Standardi (µg/l)	Signaali (CPS)					
0	22,22	18,52	14,82	11,11	3,7	
0,5	1822,56	1981,88	2200,42	2044,86	2230,09	
1	3415,6	3574,94	4419,7	3952,87	4356,74	
2,5	9025,78	8892,46	11053,28	9678,3	10278,5	
5	18078,53	18486,68	22503,34	20274,04	21924,79	
						keskiarvo
Toteamisraja	0,11	0,18	0,09	0,21	0,28	0,17
Määrittäysraja	0,32	0,58	0,24	0,61	0,84	0,52
Sb						
Mittauspäivä	11.7.2016	14.7.2016	19.7.2016	20.7.2016	1.8.2016	
H3BO3 (g/kg)	2,22	6,5	0,59	4	0,59	
Standardi (µg/l)	Signaali (CPS)					
0	7,41	3,7	7,41	11,11	7,41	
0,5	663,07	1059,43	1096,5	1074,28	1070,57	
1	1804,06	1915,17	2333,84	1992,99	2070,81	
2,5	4319,69	4612,36	5668,38	4812,48	5082,98	
5	8388,36	8347,7	11657,44	10104,37	10438,15	
						keskiarvo
Toteamisraja	0,26	0,63	0,14	0,21	0,11	0,27
Määrittäysraja	0,83	1,52	0,39	0,66	0,36	0,75

J) Laajennettu mittausepävarmuus

Alla on esitetty kolme taulukkoa mittausepävarmuuksista. Ensimmäisessä on laskettu koko pitoisuusalueen mittausepävarmuus. Toisessa taulukossa on esitetty absoluuttiset mittausepävarmuudet ja kolmannessa suhteelliset mittausepävarmuudet. Kaikissa vaikutuskerroin $k = 2$.

Taulukko 34. Koko pitoisuusalueen epävarmuudet.

Yhdiste	Pitoisuusalue	u (Rw) (%)	u (poikkeama) (%)	Yhd. Epävarmuus (%)	Laaj. Epävarmuus (%)
Cr	0,5-5 µg/L	10,56	1,84	10,72	22
Mn	0,5-5 µg/L	11,21	1,25	11,28	23
Fe	0,5-5 µg/L	17,83	1,43	17,89	36
Co	0,5-5 µg/L	9,75	2,73	10,13	21
Ni	0,5-5 µg/L	8,7	1,68	8,86	18
Cu	0,5-5 µg/L	9,11	2,12	9,35	19
Ag	0,5-5 µg/L	6,84	2,04	7,14	15
Sb	0,5-5 µg/L	10,3	1,66	10,43	21

Taulukko 35. Absoluuttiset epävarmuudet.

Yhdiste	Pitoisuusalue	u (Rw) (%)	u (poikkeama) (%)	Yhd. Epävarmuus (%)	Laaj. Epävarmuus (%)
Mn	1,1-1,5 µg/L	18,36	3,73	18,74	38
Fe	1-2 µg/L	17,54	16,01	23,75	48
Co	0,5-1 µg/L	14,09	2,78	14,36	29
Ni	0,4-1,5 µg/L	12,73	1,76	12,85	26
Ag	0,5-1 µg/L	9,26	1,99	9,47	19
Sb	0,8-1 µg/L	15,59	2,64	15,81	32

Taulukko 36. Suhteelliset epävarmuudet.

Yhdiste	Pitoisuusalue	u (Rw) (%)	u (poikkeama) (%)	Yhd. Epävarmuus (%)	Laaj. Epävarmuus (%)
Cr	1-5 µg/L	9,97	0,61	9,98	20
Mn	1,5-5 µg/L	8,81	2,23	9,09	19
Fe	2-5 µg/L	7,66	1,43	7,79	16
Co	1-5 µg/L	8,3	1,37	8,41	17
Ni	1,5-5 µg/L	4,69	1,64	4,97	10
Cu	1,9-5 µg/L	3,89	2,12	4,43	9
Ag	1-5 µg/L	5,69	0,83	5,75	12
Sb	1-5 µg/L	7,6	2,26	7,93	16

LIITE 2: MENETELMÄN 3 VERIFIOINTIDATA

A) Toistettavuus, laboratorion sisäinen uusittavuus primäärijäähdystenäytteistä ja saanto

Kahdeksasta primäärijäähdystenäytteestä tehtiin kuusi rinnakkaista määrittystä. Tuloksista laskettiin keskiarvo, keskihajonta, suhteellinen keskihajonta ja saanto. Tulokset on esitetty yhdistekohtaisesti alla olevissa taulukoissa.

Taulukko 1. Kromin ja mangaanin toistettavuus, laboratorion sisäinen uusittavuus primäärijäähdystenäytteistä ja saanto.

Cr					(µg/l)									
PVM	Mittaja	Näytenro	Tulos GFAAS (µg/l)	Standardinlisäys (µg/l)	Toisto 1	Toisto 2	Toisto 3	Toisto 4	Toisto 5	Toisto 6	Keskiarvo (µg/l)	Keskihajonta (µg/l)	RSD (%)	Saanto%
5.9.2016	KP	10,00	0,21	90,00	87,42	87,98	90,89	91,40	98,92	90,24	91,14	4,13	4,53	101,03
5.9.2016	JU	11,00	0,16	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,01	0,02		
6.9.2016	HH	12,00	0,17	0,00	0,53	0,31	0,37	0,34	0,26	0,44	0,38	0,10		
6.9.2016	HP	13,00	0,28	0,00	0,18	0,09	0,15	0,00	0,05	0,05	0,09	0,07		
6.9.2016	HN	14,00	0,31	0,00	0,20	0,03	0,06	0,15	0,05	0,05	0,09	0,07		
7.9.2016	SK	15,00	0,30	30,00	31,90	32,54	31,48	32,62	32,78	33,39	32,45	0,67	2,07	107,10
7.9.2016	AK	16,00	0,35	60,00	61,24	62,01	62,97	60,95	60,73	64,19	62,01	1,34	2,16	102,76
7.9.2016	AS	17,00	0,60	15,00	14,50	15,33	15,40	14,93	14,94	15,07	15,03	0,32	2,16	96,33
												keskiarvo	2,73	101,80
Mn					(µg/l)									
PVM	Mittaja	Näytenro	Tulos GFAAS (µg/l)	Standardinlisäys (µg/l)	Toisto 1	Toisto 2	Toisto 3	Toisto 4	Toisto 5	Toisto 6	Keskiarvo (µg/l)	Keskihajonta (µg/l)	RSD (%)	Saanto%
5.9.2016	KP	10,00	12,54	90,00	99,18	98,55	101,66	103,46	112,62	101,38	102,81	5,12	4,98	100,26
5.9.2016	JU	11,00	10,19	0,00	10,63	10,01	10,25	10,43	10,34	10,96	10,44	0,33	3,16	102,42
6.9.2016	HH	12,00	16,31	0,00	18,51	18,33	17,90	18,62	18,63	18,12	18,35	0,29	1,61	112,53
6.9.2016	HP	13,00	59,28	0,00	67,85	62,40	63,70	64,01	61,63	63,98	63,93	2,15	3,36	107,84
6.9.2016	HN	14,00	37,58	0,00	36,14	35,51	35,07	35,75	36,61	35,94	35,84	0,53	1,48	95,36
7.9.2016	SK	15,00	28,75	30,00	58,21	60,20	57,97	60,81	60,23	60,81	59,71	1,28	2,15	101,63
7.9.2016	AK	16,00	14,92	60,00	73,46	74,03	77,02	73,35	73,81	77,53	74,87	1,89	2,52	99,93
7.9.2016	AS	17,00	8,24	15,00	21,98	22,47	21,68	22,66	21,07	22,11	22,00	0,57	2,60	94,65
												keskiarvo	2,73	101,83

Taulukko 2. Nikkelin ja kuparin toistettavuus, laboratorion sisäinen uusittavuus primäärijäähdytenäytteistä ja saanto.

Ni					(µg/l)									
PVM	Mittaja	Näytenro	Tulos GFAAS (µg/l)	Standardinlisäys (µg/l)	Toisto 1	Toisto 2	Toisto 3	Toisto 4	Toisto 5	Toisto 6	Keskiarvo (µg/l)	Keskihajonta (µg/l)	RSD (%)	Saanto%
5.9.2016	KP	10,00	29,10	90,00	105,87	100,19	114,02	113,99	128,36	110,48	112,15	9,54	8,51	94,17
5.9.2016	JU	11,00	33,10	0,00	31,08	31,49	32,47	31,91	33,42	32,34	32,12	0,82	2,56	97,04
6.9.2016	HH	12,00	52,20	0,00	49,52	52,81	47,64	45,77	53,32	43,26	48,72	3,96	8,12	93,33
6.9.2016	HP	13,00	96,20	0,00	81,72	89,44	80,49	90,51	90,08	85,71	86,33	4,40	5,10	89,73
6.9.2016	HN	14,00	82,90	0,00	65,24	68,82	64,41	68,67	65,63	74,08	67,81	3,58	5,28	81,79
7.9.2016	SK	15,00	97,00	30,00	99,99	103,30	106,69	103,55	109,35	114,17	106,17	5,05	4,76	83,60
7.9.2016	AK	16,00	86,10	60,00	123,93	132,72	146,28	125,57	134,99	135,95	133,24	8,08	6,06	91,20
7.9.2016	AS	17,00	103,60	15,00	106,11	109,89	111,46	104,79	108,92	104,41	107,60	2,91	2,70	90,72
												keskiarvo	5,39	90,20
Cu					(µg/l)									
PVM	Mittaja	Näytenro	Tulos GFAAS (µg/l)	Standardinlisäys (µg/l)	Toisto 1	Toisto 2	Toisto 3	Toisto 4	Toisto 5	Toisto 6	Keskiarvo (µg/l)	Keskihajonta (µg/l)	RSD (%)	Saanto%
5.9.2016	KP	10,00	0,10	90,00	89,58	82,55	94,66	93,75	104,64	90,23	92,57	7,30	7,88	102,74
5.9.2016	JU	11,00	0,10	0,00	0,08	0,02	0,22	0,10	0,08	0,00	0,08	0,08		
6.9.2016	HH	12,00	0,00	0,00	0,00	0,13	0,05	0,00	0,05	0,00	0,04	0,05		
6.9.2016	HP	13,00	0,00	0,00	0,00	0,09	0,00	0,06	0,12	0,07	0,06	0,05		
6.9.2016	HN	14,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		
7.9.2016	SK	15,00	0,00	30,00	25,35	26,18	28,60	26,97	27,97	29,51	27,43	1,56	5,67	91,43
7.9.2016	AK	16,00	0,90	60,00	58,38	63,47	69,66	56,71	64,30	62,92	62,57	4,61	7,36	102,75
7.9.2016	AS	17,00	42,90	15,00	56,10	58,68	59,65	57,79	57,70	56,33	57,71	1,36	2,35	99,67
												keskiarvo	5,82	99,15

B) Laboratorion sisäinen uusittavuus kontrollinäytteistä ja poikkeama

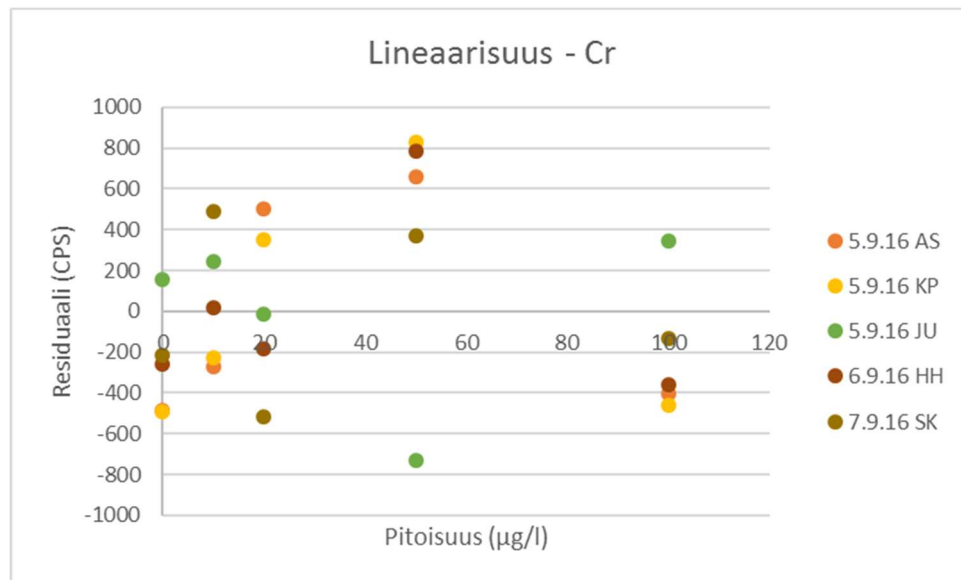
Kontrollinäytteet mitattiin määritysten alussa ja lopussa. Niistä laskettiin keskiarvo, keskihajonta ja suhteellinen keskihajonta sekä absoluuttinen ja suhteellinen poikkeama tavoitepitoisuuksista. Tulokset on alla.

Taulukko 3. Laboratorion sisäinen uusittavuus kontrollinäytteistä ja niiden absoluuttiset ja suhteelliset poikkeamat.

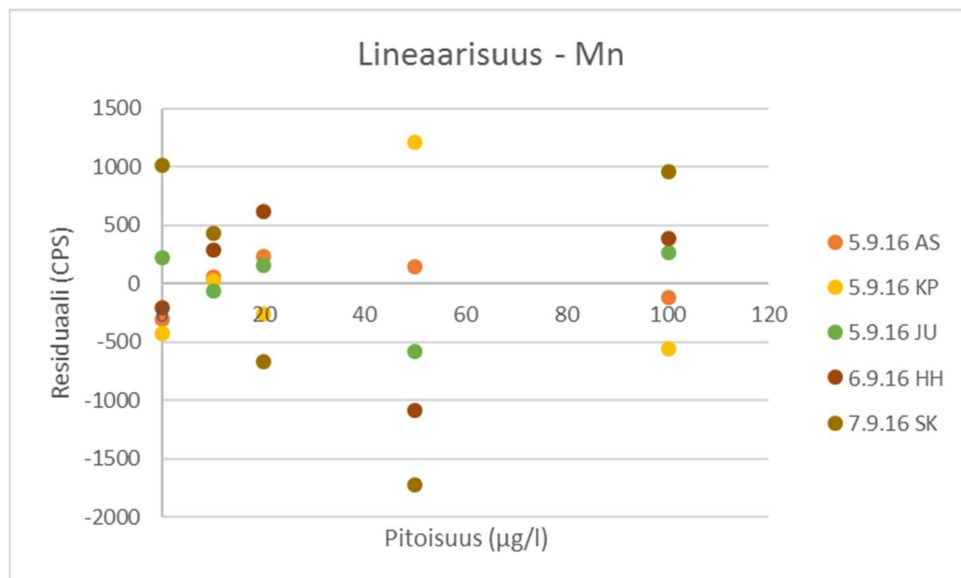
Cr				Mn				Ni						Cu			
PVM	Mittaaja	QC 10 (µg/l)	QC 100 (µg/l)	PVM	Mittaaja	QC 10 (µg/l)	QC 100 (µg/l)	PVM	Mittaaja	QC 10 (µg/l)	QC 100 (µg/l)	QC 200 (µg/l)	PVM	Mittaaja	QC 10 (µg/l)	QC 100 (µg/l)	
5.9.2016	AS	10,642	111,42	5.9.2016	AS	10,773	110,148	5.9.2016	AS	8,644	105,026	187,482	5.9.2016	AS	8,837	103,87	
5.9.2016	AS	13,511	117,424	5.9.2016	AS	12,442	117,029	5.9.2016	AS	9,417	101,291	187,646	5.9.2016	AS	10,12	99,701	
5.9.2016	KP	9,836	100,425	5.9.2016	KP	9,857	100,998	5.9.2016	KP	9,478	93,076	198,267	5.9.2016	KP	9,735	101,988	
5.9.2016	KP	10,4	107,768	6.9.2016	KP	10,784	107,318	5.9.2016	KP	8,397	103,341	222,268	5.9.2016	KP	9,093	108,468	
5.9.2016	JU	9,973	100,598	7.9.2016	JU	10,011	101,539	5.9.2016	JU	11,418	103,032	220,579	5.9.2016	JU	11,09	104,741	
5.9.2016	JU	10,068	103,851	8.9.2016	JU	10,128	103,231	5.9.2016	JU	9,601	99,589	222,04	5.9.2016	JU	10,068	99,983	
6.9.2016	HH	10,601	107,538	6.9.2016	HH	10,364	108,618	6.9.2016	HH	10,173	102,083	198,345	6.9.2016	HH	10,224	106,79	
6.9.2016	HH	11,123	118,73	6.9.2016	HH	10,928	121,921	6.9.2016	HH	9,153	114,743	201,56	6.9.2016	HH	9,532	121,377	
6.9.2016	HP	10,411	99,865	6.9.2016	HP	9,984	100,572	6.9.2016	HP	10,973	109,507	208,357	6.9.2016	HP	10,539	108,344	
6.9.2016	HP	9,776	102,721	6.9.2016	HP	9,854	102,755	6.9.2016	HP	10,573	111,884	222,8	6.9.2016	HP	10,923	108,028	
6.9.2016	HN	10,051	101,536	6.9.2016	HN	9,401	100,694	6.9.2016	HN	8,229	91,518	191,136	6.9.2016	HN	8,669	102,75	
6.9.2016	HN	10,898	109,939	6.9.2016	HN	10,406	108,8	6.9.2016	HN	8,395	94,405	177,727	6.9.2016	HN	9,309	103,299	
7.9.2016	SK	10,44	104,871	7.9.2016	SK	9,69	104,125	7.9.2016	SK	10,528	95,955	178,864	7.9.2016	SK	10,176	97,418	
7.9.2016	SK	11,994	117,221	7.9.2016	SK	11,518	114,458	7.9.2016	SK	10,157	90,403	193,451	7.9.2016	SK	9,153	91,244	
7.9.2016	AK	10,185	103,293	7.9.2016	AK	10,31	103,237	7.9.2016	AK	9,455	96,99	201,37	7.9.2016	AK	9,114	97,954	
7.9.2016	AK	9,81	104,574	7.9.2016	AK	9,98	103,124	7.9.2016	AK	10,181	92,627	189,672	7.9.2016	AK	10,892	94,849	
7.9.2016	AS	9,897	96,355	7.9.2016	AS	10,032	93,9	7.9.2016	AS	9,458	95,935	188,646	7.9.2016	AS	9,357	91,104	
7.9.2016	AS	9,678	98,538	7.9.2016	AS	10,057	98,079	7.9.2016	AS	9,181	98,313	211,71	7.9.2016	AS	9,722	92,287	
	Keskiarvo (µg/l)	10,516	105,926		Keskiarvo (µg/l)	10,362	105,586		Keskiarvo (µg/l)	9,634	99,984	200,107		Keskiarvo (µg/l)	9,809	101,900	
	Keskihajonta (µg/l)	0,94	6,69		Keskihajonta (µg/l)	0,72	6,97		Keskihajonta (µg/l)	0,91	7,04	14,85		Keskihajonta (µg/l)	0,74	7,50	
	RSD (%)	8,97	6,32		RSD (%)	6,98	6,60		RSD (%)	9,46	7,04	7,42		RSD (%)	7,53	7,36	
	Abs. Poikkeama (µg/l)	0,52	5,93		Abs. Poikkeama (µg/l)	0,36	5,59		Abs. Poikkeama (µg/l)	-0,37	-0,02	0,11		Abs. Poikkeama (µg/l)	-0,19	1,90	
	Suht. Poikkeama (%)	5,16	5,93		Suht. Poikkeama (%)	3,62	5,59		Suht. Poikkeama (%)	-3,66	-0,02	0,05		Suht. Poikkeama (%)	-1,92	1,90	

C) Lineaarisuus

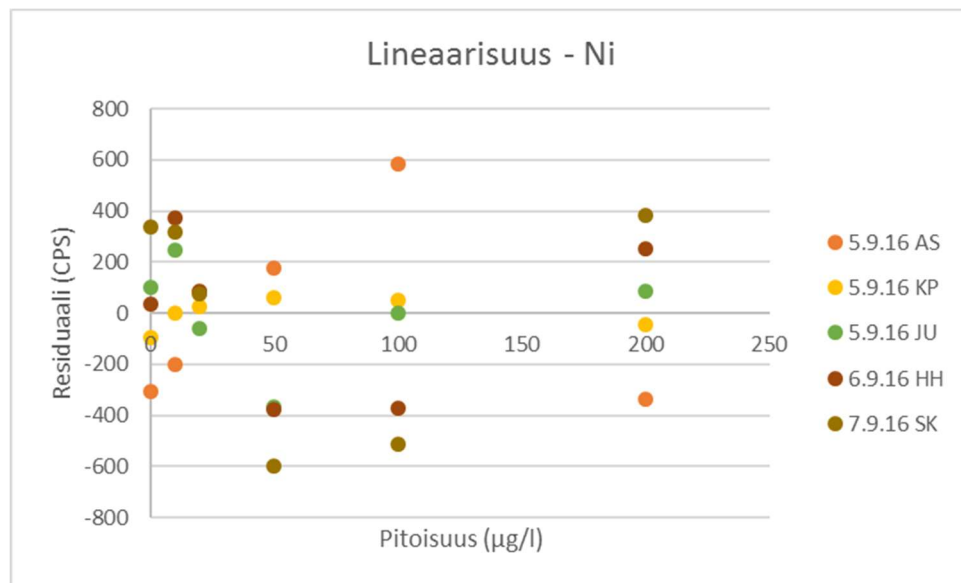
Alla olevissa kuvaajissa on esitetty viiden validointimäärittämisistä satunnaisesti valitun kalibroinnin graafinen residuaalitarkastelu kunkin yhdisteen osalta.



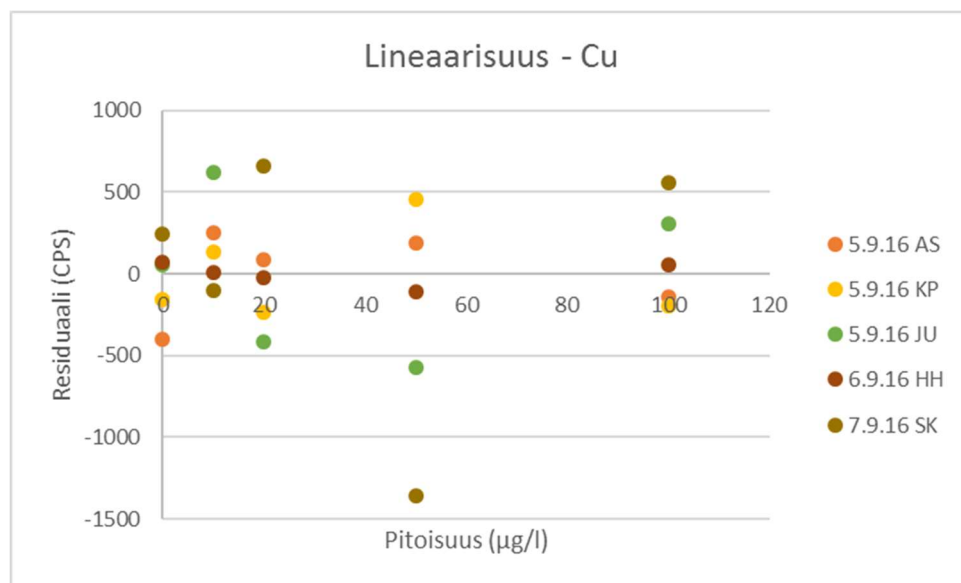
Kuva 1. Kromin residuaalitarkastelu pitoisuusalueella 10–100 µg/L.



Kuva 2. Mangaanin residuaalitarkastelu pitoisuusalueella 10–100 µg/L.



Kuva 3. Nikkelin residuaalitarkastelu pitoisuusalueella 10–200 µg/L.



Kuva 4. Kuparin residuaalitarkastelu pitoisuusalueella 10–100 µg/L.

D) Toteamis- ja määrittäysraja

Primäärijäähdystenäyte mitattiin 10 kertaa kahtena päivänä. Mittaustuloksista laskettiin keskiarvo ja keskihajonta. Taulukoissa on esitetty toteamisraja, kun keskiarvoon lisättiin keskihajonta kerrottuna kolmella ja määrittäysraja kun keskiarvoon lisättiin keskihajonta kerrottuna kymmenellä.

Taulukko 4. Kromin, mangaanin, nikkelin ja kuparin toteamis- ja määrittäysrajat.

Cr			Mn		
PVM	Rinnakkainen	Tulos (µg/l)	PVM	Rinnakkainen	Tulos (µg/l)
5.9.2016	1	0,708	5.9.2016	1	0,318
	2	0,590		2	0,353
	3	0,647		3	0,336
	4	0,538		4	0,222
	5	0,543		5	0,457
	6	0,807		6	0,181
	7	0,476		7	0,425
	8	0,698		8	0,184
	9	0,607		9	0,217
	10	0,639		10	0,329
7.9.2016	1	0,034	7.9.2016	1	0
	2	0		2	0
	3	0,007		3	0,143
	4	0		4	0
	5	0		5	0
	6	0,088		6	0,023
	7	0		7	0
	8	0,017		8	0
	9	0,07		9	0,124
	10	0		10	0,024
	KH (µg/l)	0,32		KH (µg/l)	0,16
LoD	3*KH (µg/l)	0,95	LoD	3*KH (µg/l)	0,48
LoQ	10*KH (µg/l)	3,18	LoQ	10*KH (µg/l)	1,59
Ni			Cu		
PVM	Rinnakkainen	Tulos (µg/l)	PVM	Rinnakkainen	Tulos (µg/l)
5.9.2016	1	0	5.9.2016	1	0,077
	2	0		2	0,153
	3	0		3	0,225
	4	0		4	0,293
	5	0		5	0,044
	6	0		6	0,16
	7	0		7	0,027
	8	0		8	0,249
	9	0		9	0,156
	10	0		10	0,263
7.9.2016	1	0	7.9.2016	1	0
	2	0		2	0,02
	3	0,009		3	0,001
	4	0,043		4	0
	5	0		5	0,037
	6	0		6	0
	7	0		7	0,002
	8	0		8	0
	9	0		9	0
	10	0		10	0,01
	KH (µg/l)	0,01		KH (µg/l)	0,10
LoD	3*KH (µg/l)	0,03	LoD	3*KH (µg/l)	0,31
LoQ	10*KH (µg/l)	0,10	LoQ	10*KH (µg/l)	1,04

E) Laajennettu mittausepävarmuus

Laajennetut mittausepävarmuudet laskettiin koko pitoisuusalueille käyttäen vaikutuskerrointa $k = 2$. Tulokset ovat alla olevassa taulukossa.

Taulukko 5. Kromin, mangaanin, nikkelin ja kuparin laajennetut mittausepävarmuudet.

Yhdiste	Pitoisuusalue	u (Rw) (%)	u (poikkeama) (%)	Yhd. Epävarmuus (%)	Laaj. Epävarmuus (%)
Cr	10-100 µg/L	9,45	6,13	11,26	23
Mn	10-100 µg/L	7,55	5,82	9,53	20
Ni	10-200 µg/L	11,04	1,73	11,18	23
Cu	10-100 µg/L	9,95	2,62	10,29	21